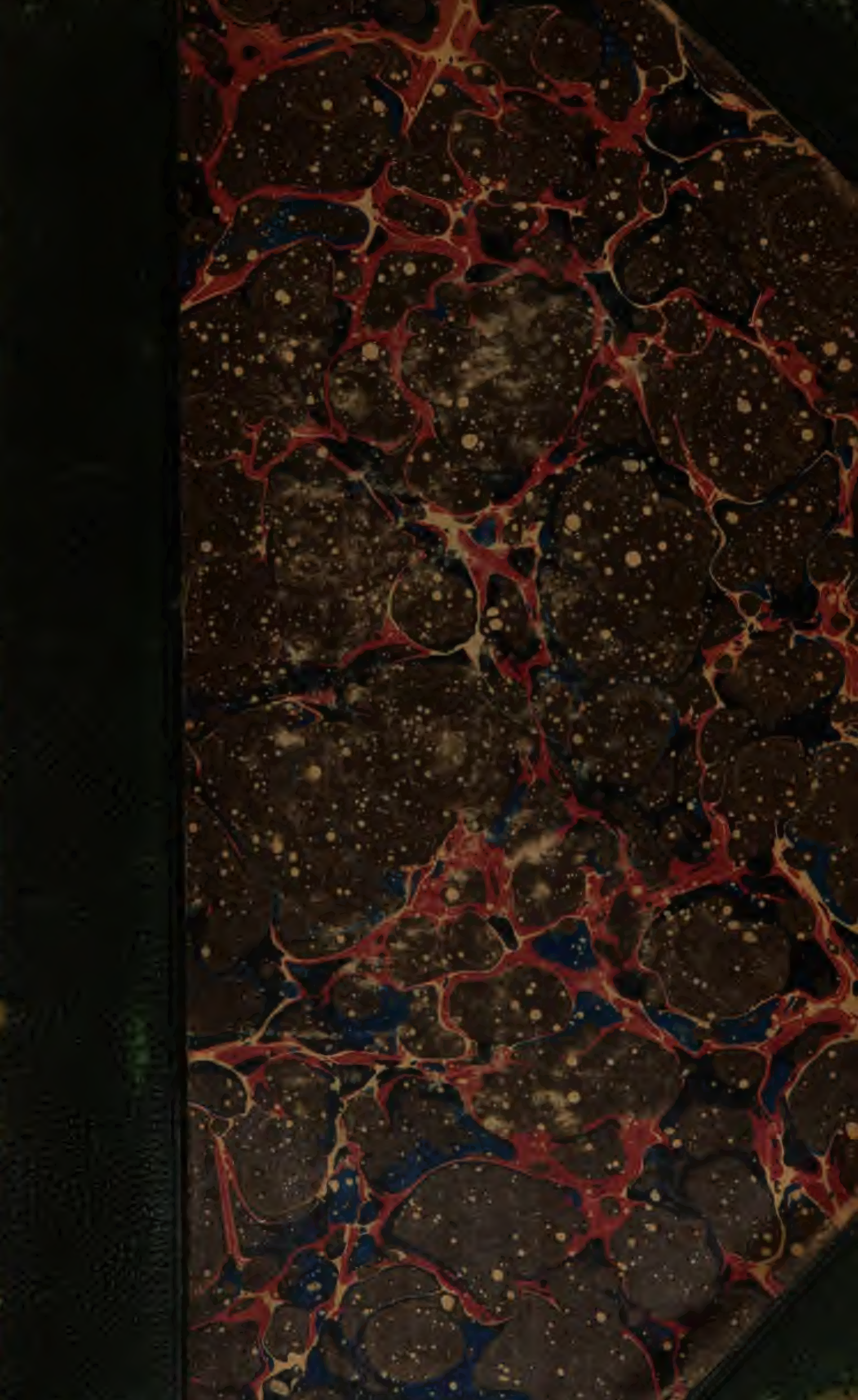
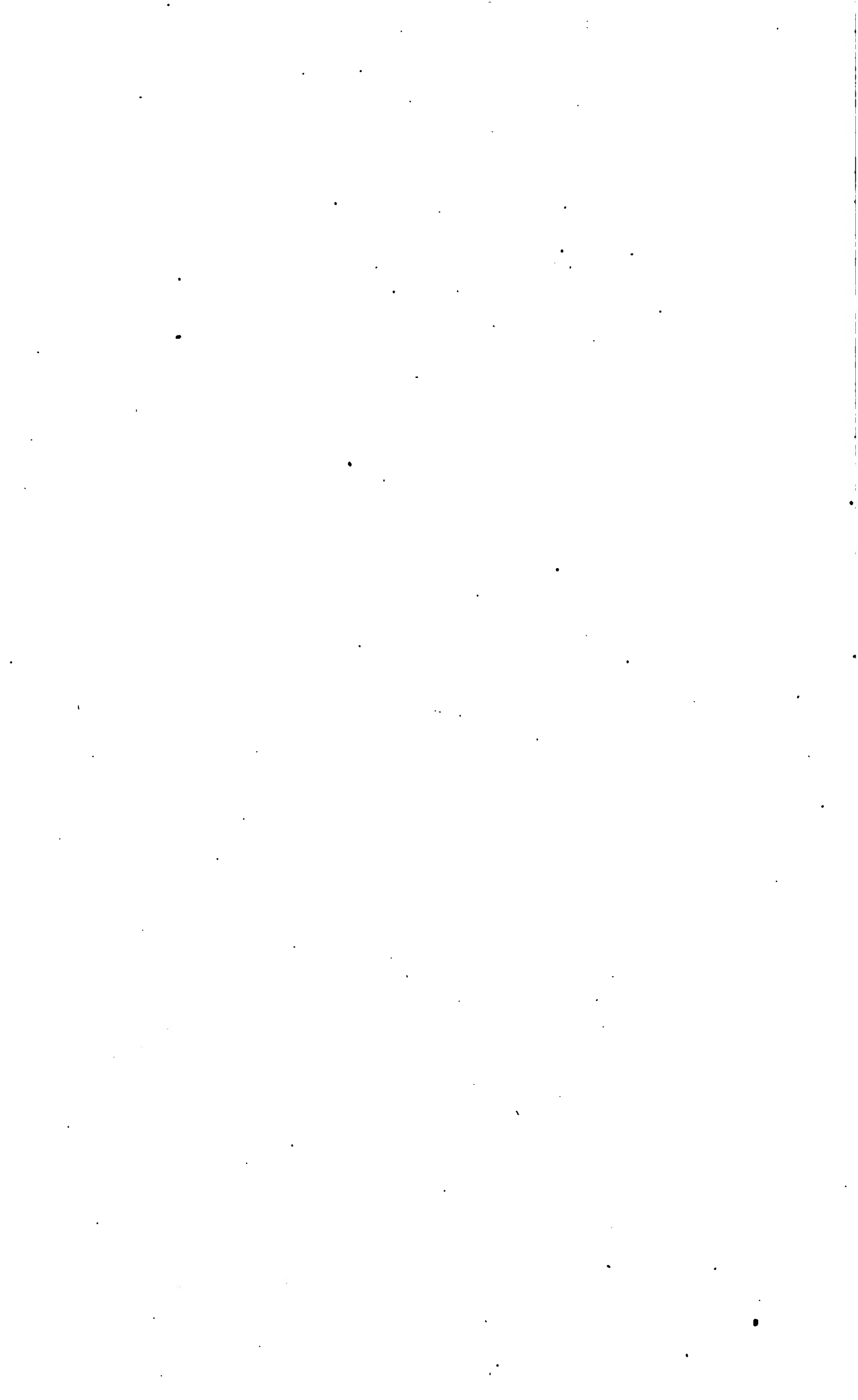


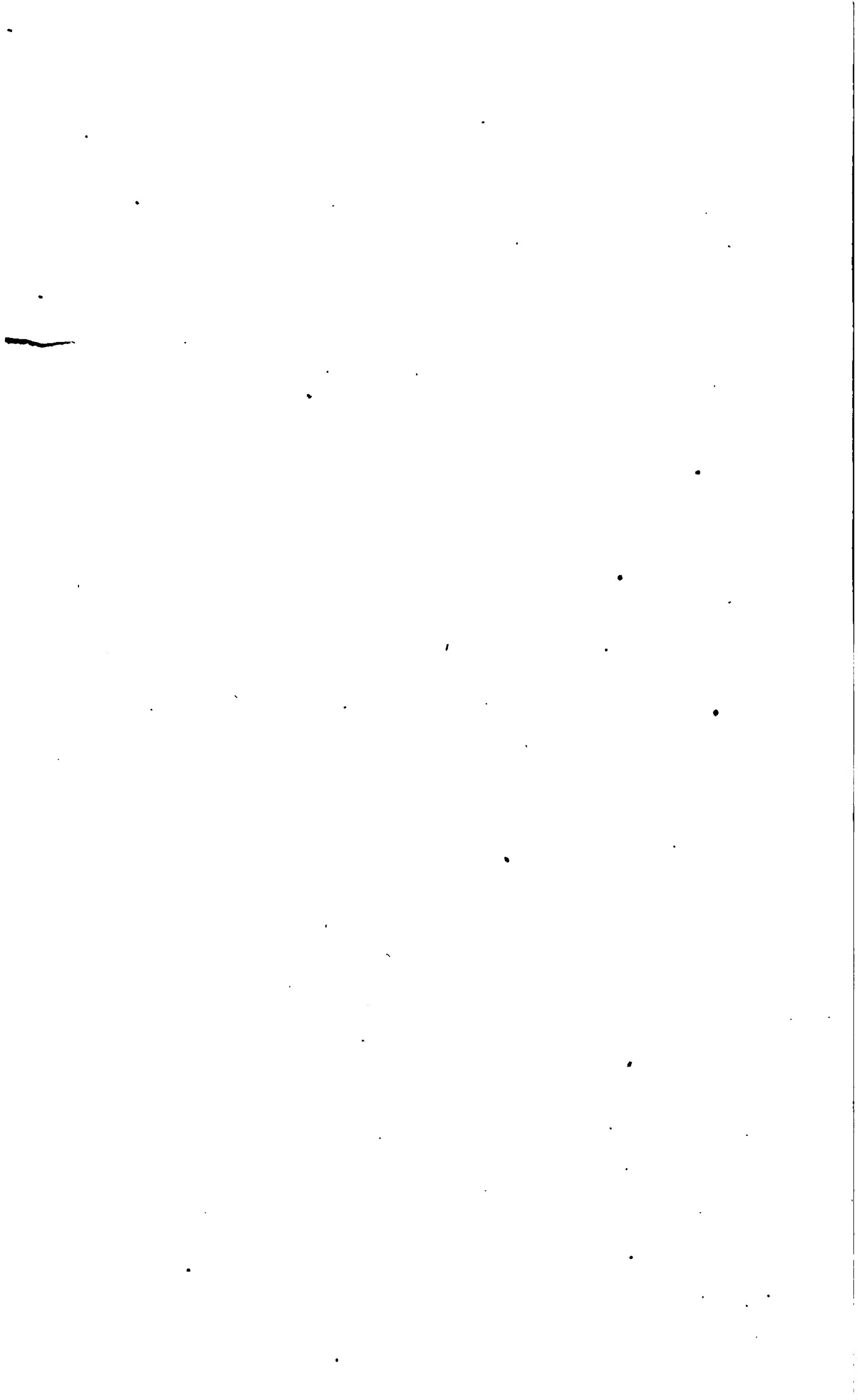






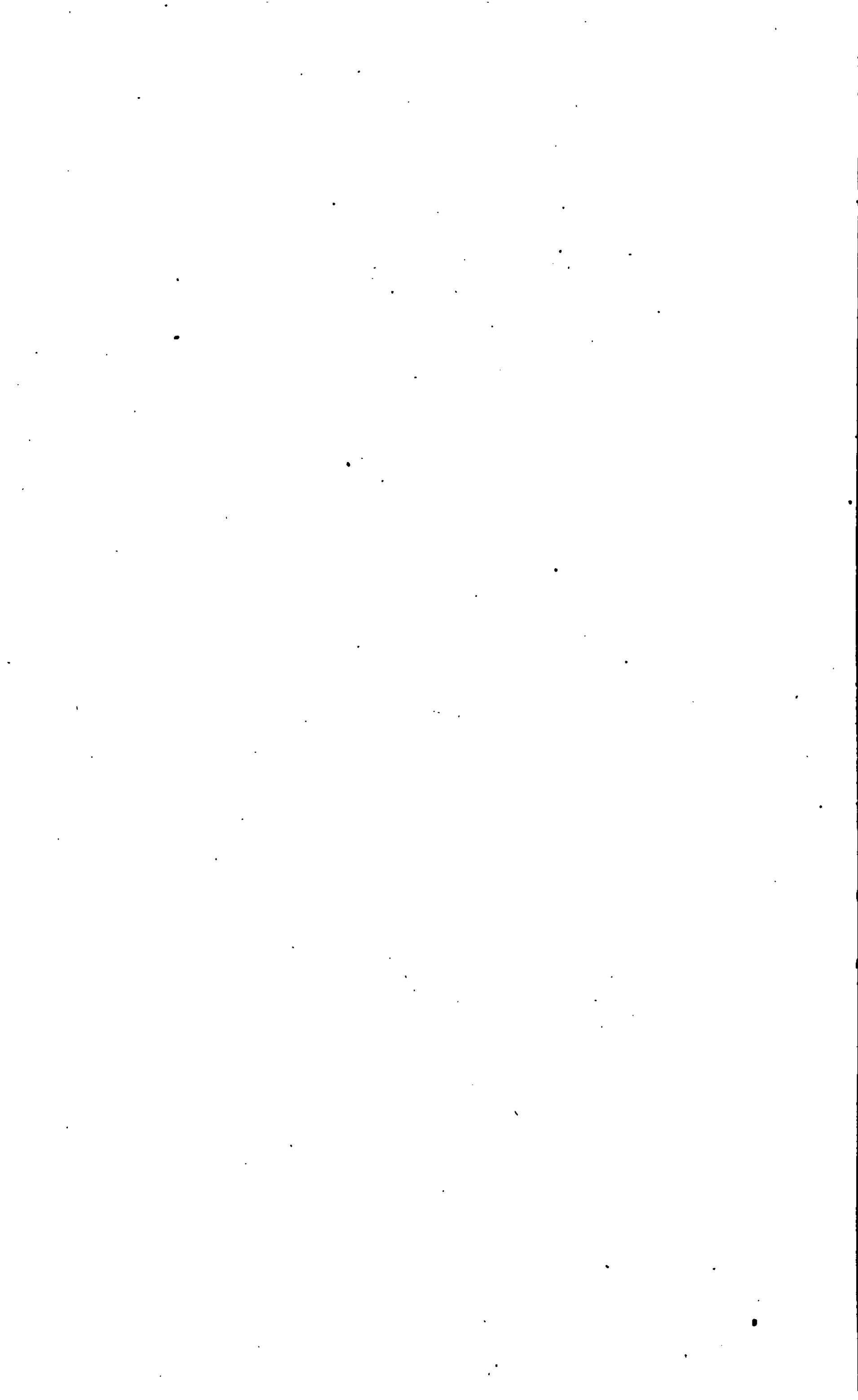




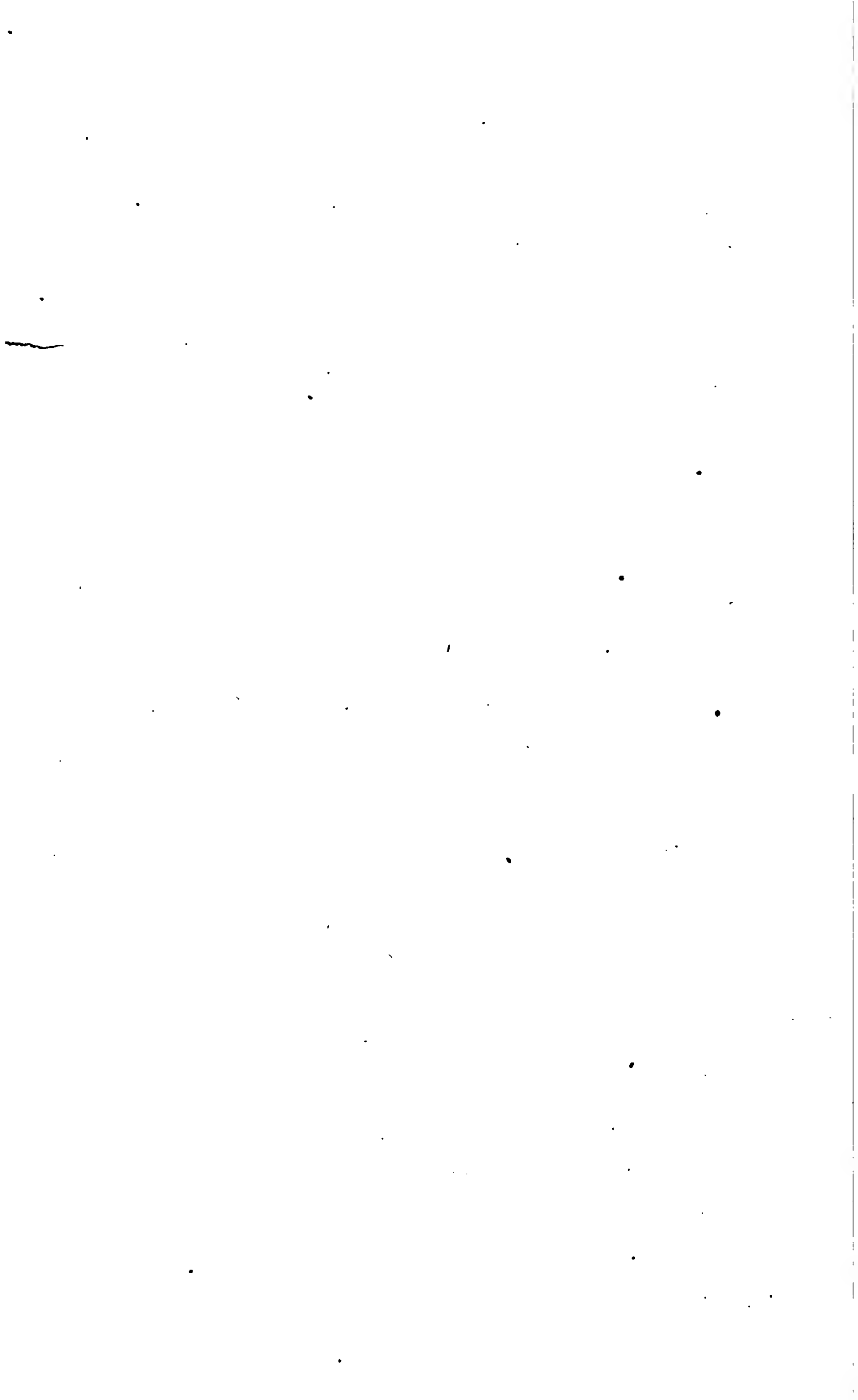




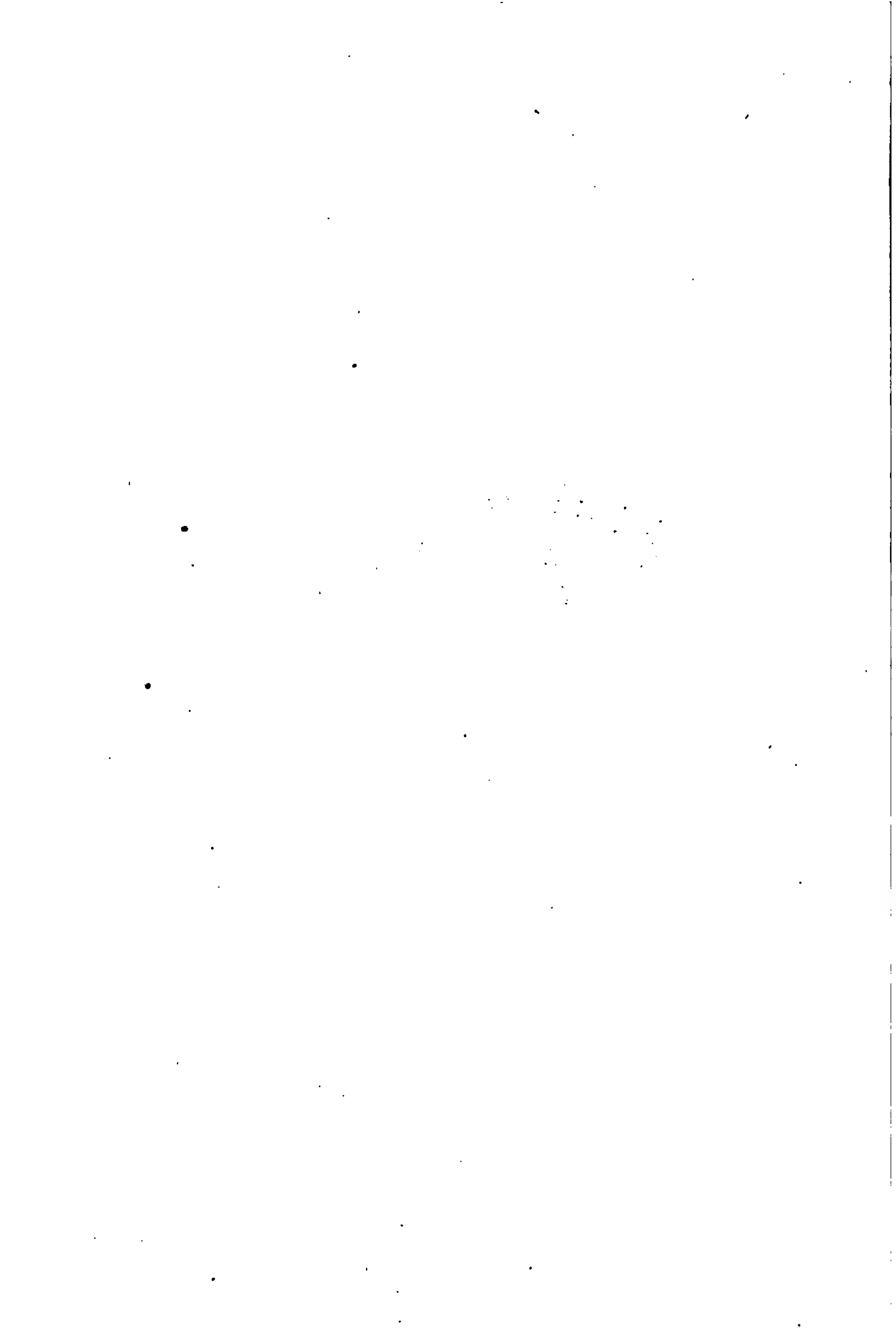












Lehrbuch

der

chemischen Metallurgie



von

C. F. Rammelsberg,

Dr. und Professor an der Universität und dem Gewerbeinstitut, Mitglied der Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Zweite umgearbeitete Auflage.

Berlin, 1865.

C. G. Lüderitz'sche Verlagsbuchhandlung.
A. Charisius.

Vorrede zur ersten Auflage.

Bei den chemisch-metallurgischen Vorträgen des Verf. an der hiesigen Universität war das Bedürfniss eines Leitfadens schon längst fühlbar. Dies veranlasste die vorliegende Zusammenstellung derjenigen Theile der Hüttenkunde, welche auf chemischen Thatsachen und Gesetzen beruhen, und die, wenn sie auch kein Ganzes bilden, doch jedenfalls einen sehr wichtigen Abschnitt ausmachen.

Die chemische Kenntniss der Hüttenprodukte ist noch bei weitem nicht vollständig. Einzelne Beiträge zu derselben, theils vom Verf. selbst, theils unter seiner Leitung geliefert, wird man nicht vermissen.

Vielleicht möchte eine vollständigere und mehr umfassende Behandlung des Gegenstandes in der Folge die Mängel dieses ersten Versuches so viel wie möglich zu beseitigen im Stande sein.

Berlin, im August 1850.

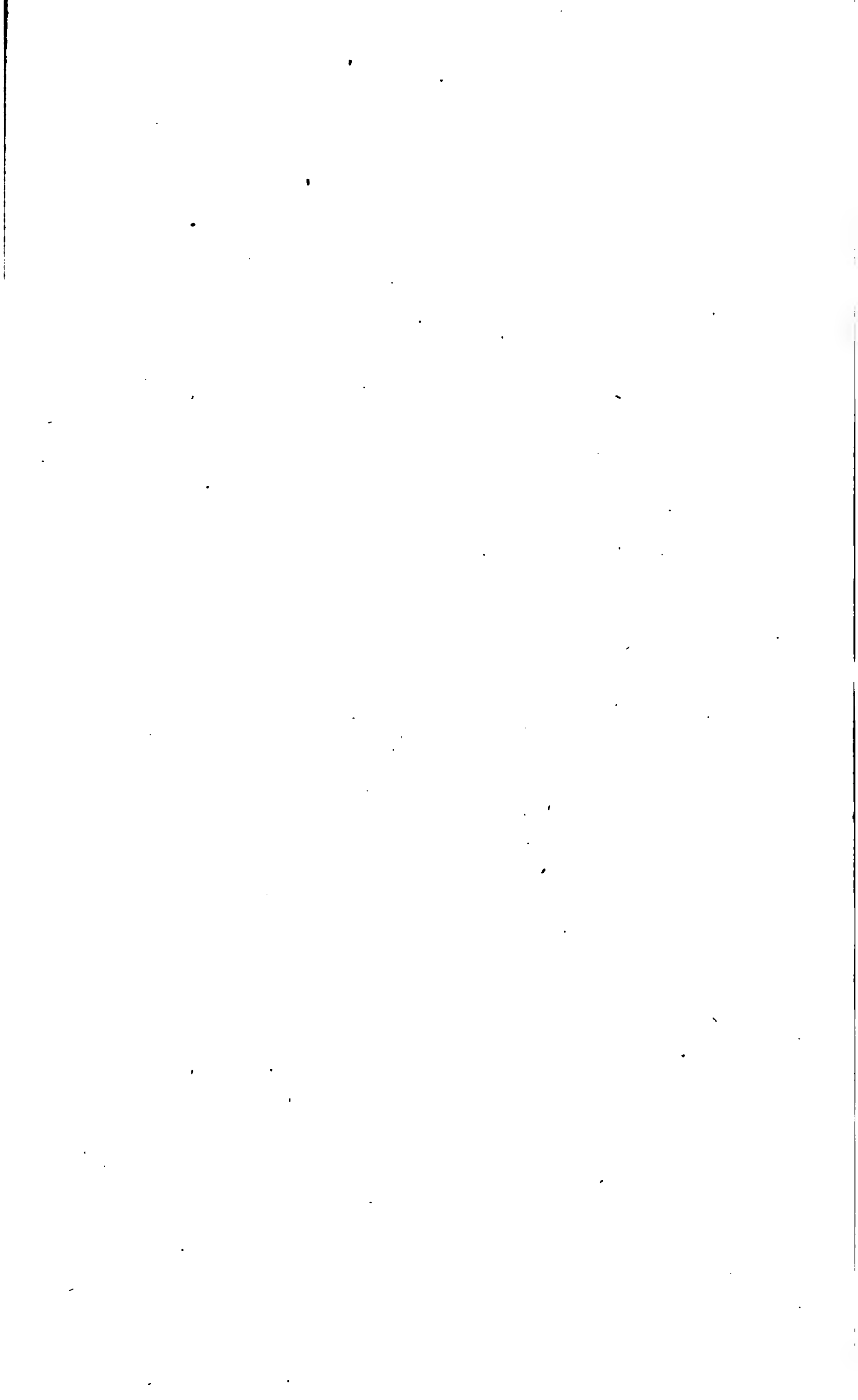
Vorrede zur zweiten Auflage.

Ohne den Zweck des Lehrbuchs zu ändern, hat der Verf. es doch für nöthig erachtet, den Inhalt den Fortschritten der Wissenschaft und der Technik entsprechend vielfach umzugestalten, wie namentlich die Abschnitte: Eisen, Blei, Kupfer, Silber bezeugen.

Berlin, im Oktober 1864.

Der Verfasser.

Inhalt.



Einleitung.

Unter Metallurgie versteht man die Gesammtheit derjenigen Operationen, durch welche die in den Künsten und Gewerben angewandten Metalle aus ihren Erzen dargestellt und in die zu ihrer Anwendung passende Form gebracht werden. Da jene Operationen fast ausschliesslich auf Hüttenwerken vorgenommen werden, so ist die Metallurgie ein wesentlicher Theil der gesammten Hüttenkunde.

Die metallurgischen Prozesse sind theils mechanische, theils chemische. Zu jenen gehören die Aufbereitungsarbeiten, d. h. das Pochen, Mahlen, Schlämmen, Waschen; ferner die Darstellung von Gusswaaren, von Blech, Draht u. s. w. Zu den chemischen Operationen gehört das Rösten, Schmelzen, Amalgamiren u. s. w., kurz alle diejenigen Arbeiten, welche nicht blos die äussere Form der Erze oder sonstigen Produkte verändern, sondern vorzugsweise ihre chemische Natur, ihre Bestandtheile, modificiren.

Wir haben es hier ausschliesslich mit diesen chemischen Hüttenprozessen zu thun, wir verfolgen die chemischen Veränderungen, welche das Erz unter der Hand des Hüttenmannes erfährt, bis dahin, wo das Metall oder die für die Technik nutzbare Verbindung desselben daraus hervorgehen. Wir erklären die Theorie dieser Prozesse, welche wir stets der allgemeinen Chemie entlehnen, und bestimmen die physikalischen und chemischen Eigenschaften der verschiedenen Hüttenprodukte. Hieraus ergiebt sich die Nothwendigkeit, jedes einzelne Metall seinen chemischen Verhältnissen nach zu kennen, so wie auch seine in der Natur vorkommenden Verbindungen, welche als Erze den Rohstoff für alle Hüttenprozesse abgeben, genau ins Auge zu fassen. Von den mechanischen Operationen wird nur das anzuführen sein, was zum Verständniss der chemischen unumgänglich nöthig ist, gleichwie aus der allgemeinen Hüttenkunde die Kenntniss der Oefen und

sonstigen Apparate, so wie der Manipulationen nur kurz zu berühren ist.

Die chemische Metallurgie zerfällt in einen allgemeinen und in einen speciellen Theil. Jener beschäftigt sich mit der Kenntniss der Metalle im Allgemeinen; mit den stets wiederkehrenden grossen metallurgisch-chemischen Prozessen des Röstens und Schmelzens, und mit der Lehre von den Brennmaterialien. Der specielle Theil führt dies für jedes einzelne Metall weiter aus.

A. Allgemeiner Theil.

Chemische Eigenschaften der Metalle.

Unter den einfachen Körpern bilden die Metalle die bei weitem grössere Anzahl. Obwohl viele von ihnen ähnliche Eigenschaften besitzen, so ist es doch kaum möglich, allen gemeinschaftliche Charaktere aufzustellen, da die Klassificirung der einfachen Körper in metallische und nichtmetallische eben so künstlich und nur für die Erleichterung des Studiums von Gewicht ist, wie viele ähnliche. Undurchsichtigkeit, eigenthümlicher (Metall-) Glanz, grosse Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektricität giebt man gewöhnlich als die unterscheidenden (physikalischen) Kennzeichen der Metalle an, ohne dass dieselben jedoch eine scharfe Trennung von den nichtmetallischen Elementen zulassen. So ist ein dünnes Goldblättchen nicht undurchsichtig, insofern es die grünen Lichtstrahlen hindurchlässt. Der Glanz aber ist einem Metall nur im compakten Zustande eigen, und tritt an pulverigen Metallen, in welcher Form manche allein nur bekannt sind, erst beim Drücken oder Reiben hervor (Kupfer oder Eisen, aus ihren Oxyden mittelst Wasserstoff reducirt). Andererseits zeigen auch Nichtmetalle, wie z. B. Jod, vollkommenen Metallglanz. Ob ein Metall die Wärme oder die Elektricität gut leitet oder nicht, hängt gleichfalls von dem Zustand seiner Masse ab, so wie andererseits unter gewissen Umständen auch Nichtmetalle, z. B. Kohle, wenn sie lange einer hohen Temperatur ausgesetzt war, eine grosse Leitungsfähigkeit erlangen. Ueberhaupt ist die Stellung mancher Elemente zweifelhaft, da Selen und Arsenik von einigen Chemikern als Metalle, von anderen als Nichtmetalle betrachtet werden.

Die Metalle, welche Gegenstand der Metallurgie sind, gehören ohne Ausnahme zu den schon seit langer Zeit bekannten (eigentliche Metalle), während die Alkali- und Erdmetalle (d. h.

diejenigen, deren Oxyde die Alkalien und Erden sind) kaum an und für sich, sondern hauptsächlich nur als Oxyde für den Metallurgen in Betracht kommen. Die Metalle dieser Abtheilung, deren Kenntniss erst seit der Entdeckung des Kaliums durch Humphry Davy im Jahre 1807 datirt, lassen sich wegen ihrer grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff nur schwer darstellen, und oxydiren sich aus demselben Grunde auch an der Luft schnell. Obwohl sie Metallglanz besitzen (so weit man sie im geschmolzenen Zustande kennt), so sind sie doch in ihrer äusseren Erscheinung und ihren physikalischen Eigenschaften von den eigentlichen Metallen ziemlich verschieden. Ihr specifisches Gewicht ist im Allgemeinen sehr gering (Kalium z. B. ist leichter als Wasser), während dasselbe für die eigentlichen Metalle schon im gewöhnlichen Leben als ein besonderer Charakter betrachtet wird, da die wichtigsten Metalle die dichtesten Körper sind, ihre Dichtigkeit die des Wassers 6—20mal übertrifft.

Mit Rücksicht auf ihre chemischen Eigenschaften bilden die eigentlichen Metalle gewisse Gruppen, die indessen nicht scharf gesondert sind, daher ihre Aufstellung nur einen relativen Werth hat. So z. B. die edlen Metalle (Gold, Silber, Platin), die elektropositiven Metalle (Kupfer, Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, Zink, Blei), die Chromgruppe (Chrom, Vanadin, Uran, Wolfram, Molybdän), die spröden flüchtigen Metalle (Arsenik, Antimon, Tellur) u. s. w.

Unter den physikalischen Eigenschaften der Metalle führen wir hier nur die Schmelzbarkeit an.

In Betreff der durch Wärme hervorgebrachten Aenderung des Aggregatzustandes*) bei den Metallen, oder ihrer Schmelzbarkeit ist zu bemerken, dass nur ein Theil von ihnen in den drei Aggregatzuständen bekannt ist. So kennen wir im festen, flüssigen und gasförmigen Zustande mit Sicherheit: Quecksilber, Zink, Blei, Antimon, Kadmium. Aus dem festen Zustande geht das Arsenik in der Hitze unmittelbar in den gasförmigen über. Sonst aber kann man die Metalle je nach dem Grade ihrer Schmelzbarkeit in zwei Abtheilungen bringen, nämlich:

1. solche, die unter der Rothglühhitze schmelzen (leichtflüssige Metalle), wie Zinn, Blei, Wismuth, Zink, Antimon u. s. w.

2. solche, die erst in vie höherer Temperatur schmelzen

*) Alle eigentlichen Metalle sind bei gewöhnlicher Temperatur fest; nur das Quecksilber ist flüssig.

(strengflüssige Metalle), wie Silber, Gold, Kupfer, Eisen, Mangan, Platin u. s. w.

Wegen Mangel eines sich auf das Quecksilberthermometer beziehenden Pyrometers sind die Angaben über den Schmelzpunkt der Metalle nur bei den leichtflüssigsten einigermassen richtig; in der Praxis kommt es aber auch weniger auf die absolute Höhe des Schmelzpunktes, als vielmehr auf die relativ leichtere oder schwerere Schmelzbarkeit der Metalle an, welche die Erfahrung festgestellt hat, und wonach sich die Construktion der Schmelzapparate (Oefen etc.) richtet.

Wenn einige Metalle, wie Iridium, Chrom u. a. als unschmelzbar betrachtet werden, weil es bisher nicht glückte, sie flüssig zu machen, so liegt dies nur in dem Mangel passender Apparate zur Erzeugung hinreichend hoher Temperaturen, da es in neuerer Zeit bekanntlich Deville gelungen ist, selbst ansehnliche Mengen Platin zu schmelzen.

Verhalten der Metalle zum Sauerstoff.

Oxydation und Reduktion.

Die Verbindungen der Metalle mit dem Sauerstoff, die Metalloxyde, gehören zu den wichtigsten und zahlreichsten unter den chemischen Verbindungen. Sie sind um so zahlreicher, als die meisten Metalle, dem Gesetz der multiplen Proportionen gemäss, sich mit dem Sauerstoff in mehreren Verhältnissen verbinden, also mehrere Oxydationsstufen bilden. Jenem Gesetz zufolge stehen die Sauerstoffmengen in diesen verschiedenen Oxydationsstufen eines und desselben Metalls bei gleicher Menge Metall unter einander in einem einfachen Verhältniss.

Während die Oxyde der Alkali- und Erdmetalle stets basischer Natur sind, finden wir unter den eigentlichen Metalloxyden sowohl Basen als auch Säuren. Metalle, welche, wie Silber, Blei, Kupfer, Eisen, Zink u. s. w. vorzugsweise basische Oxyde besitzen (d. h. solche, die sich mit Säuren zu Salzen verbinden), nennt man elektropositive Metalle, und die basischen Oxyde selbst elektropositive Oxyde, während Metalle, wie z. B. Antimon, Arsenik, Molybdän, Wolfram etc., deren Oxyde Säuren sind, elektronegative Metalle, diese Oxyde überhaupt gleichwie alle Säuren elektronegative Oxyde heissen. Indessen ist diese Unterscheidung keine scharf bestimmte, da es viele Metalle giebt, unter deren Oxyden man sowohl Basen als auch Säuren antrifft, indem jene

die niedrigeren, diese die höheren (sauerstoffreicheren) Oxydationsstufen bilden. So z. B. Mangan, Chrom, selbst Eisen u. a.

Obwohl aus der allgemeinen Chemie bekannt, muss doch hier daran erinnert werden, dass überhaupt der elektro-chemische Charakter der Oxyde (d. h. ihre Eigenschaft, entweder eine Basis oder eine Säure zu sein) nur bei denjenigen constant ist, welche sich durch starke Affinitäten auszeichnen, d. h. bei den starken Basen und den starken Säuren, dass er dagegen bei den übrigen nur einen relativen Sinn hat, und stets durch den Charakter des mit ihnen in Verbindung tretenden Oxyds bedingt wird, was den allgemeinen elektro-chemischen Vorstellungen entspricht. Schwache Basen sind Säuren, wenn sie sich mit starken Basen verbinden, und schwache Säuren werden zu Basen, wenn sie sich mit starken Säuren vereinigen. Beispiele liefern Thonerde, Eisenoxyd, Chromoxyd, antimonige Säure, Zinnsäure u. s. w. Eine nicht grosse Zahl von Metalloxyden verbindet sich nicht leicht mit anderen Oxyden; es sind dies die *Suboxyde* und *Superoxyde*.

Von den stärkeren Basen unter den Metalloxyden nimmt man an, dass sie gleich den Alkalien und alkalischen Erden, aus 1 Atom Metall und 1 Atom Sauerstoff bestehen. Ihr allgemeiner Ausdruck ist mithin $= \dot{R}$ (wo $R =$ Radikal, Metall und der Punkt, wie immer, das Sauerstoffatom bezeichnet). Eisenoxydul ($\dot{Fe}$), Kupferoxyd ($\dot{Cu}$), Silberoxyd ($\dot{Ag}$), Manganoxydul ($\dot{Mn}$), Zinkoxyd ($\dot{Zn}$) und viele andere gehören hierher. Sie heissen *Monoxyde*.

Die Oxyde, welche 2 At. Metall und 3 At. Sauerstoff enthalten, $\dddot{R}$, wie z. B. Eisenoxyd, Manganoxyd, Chromoxyd, sind schwache Basen. Sie heissen *Sesquioxyde*.

Die Metalloxyde sind schon in ihren physikalischen Eigenschaften von den Metallen sehr verschieden. Früher nannte man sie *Metallkalke*, und der Prozess des Oxydirens wurde *Calciniren* genannt.

Fast alle Metalloxyde sind unschmelzbar (Bleioxyd, Wismuthoxyd, antimonige Säure schmelzen). Einige sind flüchtig (antimonige, arsenige Säure).

Die Verwandtschaft des Sauerstoffs zu den einzelnen Metallen ist von sehr verschiedener Stärke, und schon seit alter Zeit unterscheidet man *edle* Metalle und *unedle*. Edle Metalle sind nämlich diejenigen, welche sich weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Erhitzen in der Luft oxydiren, und deren (anderweitig dargestellte) Oxyde durch blosses Erhitzen wieder in Metall und

Sauerstoff zerfallen (reducirt werden). Unedle Metalle hingegen sind diejenigen, welche, wegen grösserer Affinität zum Sauerstoff, sich an der Luft bei irgend einer Temperatur oxydiren, und deren Oxyde durch Erhitzen niemals zu Metallen reducirt werden.

Auch diese Eintheilung ist nicht streng durchzuführen, wie das Verhalten des Quecksilbers beweist.

Unter den unedlen Metallen scheint das Mangan die grösste Verwandtschaft zum Sauerstoff zu haben, und sich darin den Alkali- und Erdmetallen zu nähern. Die Oxydation der meisten Metalle an der Luft in gewöhnlicher Temperatur ist aber in der Regel nur eine Folge der gleichzeitigen Wirkung von Feuchtigkeit und Kohlensäure, da sie in reiner trockner Luft nicht erfolgt.

Nicht alle Oxyde der unedlen Metalle sind in der Glühhitze unveränderlich, wie Eisenoxyd, Zinkoxyd, Kupferoxyd u. s. w. Manche verlieren in stärkerer Glühhitze einen Theil Sauerstoff, indem sie sich in niedrigere Oxyde verwandeln; dies gilt ganz allgemein von den Superoxyden. Gewisse Oxyde nehmen aber auch beim Glühen an der Luft noch Sauerstoff auf (Bleioxyd wird Mennige, Eisenoxydoxydul wird Eisenoxyd, Kupferoxydul wird Kupferoxyd).

Erfolgt die Oxydation eines Metalls unter lebhafter Entwicklung von Licht und Wärme, so heisst sie Verbrennung; die Metalle sind brennbare Körper. Gewöhnlich erfolgt die Verbrennung erst in sehr hoher Temperatur (Weissglühhitze). Indessen hängt die Temperatur, bei welcher ein Metall sich oxydirt, ganz und gar von dem Zustand seiner Masse ab, insofern der schwammige poröse Zustand, in welchem man Metalle z. B. nach dem Erhitzen ihrer Oxyde in Wasserstoffgas erhält, sie fähig macht, schon bei gewöhnlicher Temperatur sich rasch zu oxydiren, zuweilen selbst lebhaft zu verbrennen (Eisen, Kobalt u. s. w.).

Die Oxydation der Metalle erfolgt theils auf trocknem, theils auf nassem Wege. Auf jenem geschieht sie:

a. durch blosses Erhitzen an der Luft (Zink, Eisen, Kupfer u. s. w.); oder
b. durch Erhitzen des Metalls mit Körpern, welche in der Hitze Sauerstoff entwickeln, wie z. B. Salpeter, chlorsaures oder zweifach chromsaures Kali. Hierdurch können selbst manche edle Metalle (Platin) oxydirt werden; das entstandene Oxyd geht dann eine Verbindung mit dem Kali ein. Auch Kalihydrat wirkt in gleicher Art sehr kräftig.

Auf nassem Wege erfolgt die Oxydation eines Metalles durch

Auflösen in einer Säure (am besten Salpetersäure), wobei stets ein Metallsalz entsteht, aus dessen Auflösung das Metalloxyd, fast immer in chemischer Verbindung mit Wasser, als Hydrat, durch ein Alkali abgeschieden werden kann. Durch Erhitzen verwandelt sich dies Hydrat in wasserfreies Oxyd.

Derjenige Prozess, durch welchen einem Metalloxyde der Sauerstoff entzogen wird, heisst Reduktion. Sie ist eine vollkommene, wenn dabei das Metall erhalten, also sämmtlicher Sauerstoff abgeschieden wird, oder eine partielle, wenn dabei eine niedere Oxydationsstufe entsteht. Nur die vollständige Reduktion ist der Zweck metallurgischer Prozesse.

a. Reduktion auf trocknem Wege. Sie erfolgt auf mehrfache Art:

1. durch Erhitzen des Oxyds an und für sich. Vollkommene Reduktion erfolgt auf diese Weise nur bei den Oxyden der edlen Metalle.

2. durch Erhitzen in Wasserstoffgas. Sie beruht darauf, dass der Wasserstoff sich mit dem Sauerstoff des Oxyds zu Wasser verbindet. Diese Reduktion ist eine vollkommene bei den Oxyden von Eisen, Kupfer, Blei, Wismuth u. s. w., eine partielle bei den höheren Oxydationsstufen von Mangan, Uran u. a., während manche Oxyde, z. B. Chromoxyd, Manganoxydul, Uranoxydul etc. von Wasserstoffgas nicht verändert werden. Da einerseits Metalloxyde durch Wasserstoff unter Bildung von Wasser reducirt, andererseits aber Metalle in der Glühhitze durch Wasser unter Freiwerden von Wasserstoff oxydirt werden, so erklärt es sich, dass Eisenoxyd beim Glühen in einem Gemenge von Wasserstoffgas und Wasserdampf nur zu Oxydoxydul reducirt werden kann, wenn die Menge des ersteren eine gewisse Grenze nicht überschreitet; metallisches Eisen, in einem Gemenge von Wasserstoffgas und Wasserdampf geglüht, wird sogar bei einem gewissen Verhältniss beider gar nicht verändert.*)

Obwohl der Hüttenmann niemals Wasserstoffgas für sich anwendet, so tritt doch dieses Gas durch Zersetzung von Wasser oder als Destillationsprodukt des Brennmaterials häufig auf.

3. durch Erhitzen mit Kohle. Diese Art der Reduktion ist für metallurgische Zwecke die allgemeinste und wichtigste; sie wird im Grossen in Schacht- und Flammöfen, im Kleinen (beim Probiren) in Tiegeln ausgeführt, welche entweder mit Kohle

---

*) Debray: Compt. rend. XLV. 1018.

ausgefüttert sind (Kohlentiegel), oder in denen das Oxyd, mit Kohlenpulver genau gemengt, erhitzt wird. Hierbei verbindet sich der Sauerstoff des Oxyds mit einem Theil der Kohle, und zwar, da diese stets in grossem Ueberschuss genommen wird, zu Kohlenoxydgas. Nur bei leicht reducirbaren Oxyden entwickelt sich Kohlensäure. Aber selbst wenn das angewandte Oxyd völlig rein war, was im Grossen fast niemals der Fall ist, so erhält man doch auf diesem Wege nicht immer ein reines Metall, sofern letzteres nicht etwa flüchtig ist, und also der Prozess eine Destillation darstellt (Zink). Es verbinden sich nämlich manche Metalle mit einem Theil des überschüssigen Kohlenstoffs, wiewohl dieses Verhalten nur beim Eisen von Wichtigkeit ist.

Einige Metalloxyde, die jedoch zu den seltneren gehören, werden durch Kohle nicht reducirt, z. B. Uranoxydul, oder nur sehr unvollständig, wie Titan- und Tantalsäure etc.

4. durch Kohlenoxydgas. Diese Art der Reduktion gründet sich darauf, dass das Kohlenoxyd sich mit dem Sauerstoff des Metalloxyds zu Kohlensäure verbindet. $CO + O = CO^2$. Oder 1 Gewichtstheil Kohlenoxydgas bildet hierbei $1{,}57$ Gwthle. Kohlensäure. Es ist dazu jedenfalls eine höhere Temperatur erforderlich. Früher nicht beachtet, ist die Wirkung des Kohlenoxydgases, welches beim Verbrennen grosser Mengen Kohle in den Oefen in reichlichem Maasse gebildet wird, jetzt als sehr wichtig bei metallurgischen Prozessen erkannt worden, und ein grosser Theil der Wirkung, welche man lange Zeit der Kohle zuschrieb, kommt auf Rechnung des Kohlenoxydgases.

Das Kohlenoxydgas ist es gleichfalls, welches die Reduktion von manchen Oxyden (Nickeloxyd) beim Erhitzen in porösen Tiegeln an und für sich vermittelt.

Eben so wirkt es, wenn gewisse oxalsaure Metallsalze (von Nickel, Kobalt), in verschlossenen Gefässen geglüht, regulinisches Metall geben, indem die Oxalsäure $= C^2O^3$ in Kohlenoxyd und Kohlensäure zerfällt, $C^2O^3 = CO + CO^2$, und jenes sich durch den Sauerstoff des Oxyds gleichfalls in Kohlensäure verwandelt.

In früheren Zeiten glaubte man, die Reduktion von Metalloxyden erfolge ausschliesslich durch die Kohle als solche. Diese Ansicht ist schon deswegen falsch, weil die Kohle ein fester und (für die angewandten Temperaturen) feuerbeständiger Körper ist, dessen Wirkung sich nur auf die in unmittelbarer Berührung mit ihm befindlichen Theile des Metalloxyds erstrecken könnte. Die Reduktion des letzteren würde also eine höchst innige Mengung

mit der Kohle voraussetzen, wogegen die Erfahrung lehrt, dass in Schachtöfen, Retorten und Kohlentiegeln selbst grössere compacte Massen von Oxyden (z B. Eisensteinen) vollständig bis ins Innere reducirt werden, obwohl sie zum Theil mit der Kohle in gar keine Berührung kommen. Die Reduktion ist eine Folge der Gesammtwirkung der glühenden reducirenden Gemengtheile der Ofengase, unter welchen Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff und Cyan oder Cyanverbindungen die wichtigsten sind. Die Wirkung gasförmiger Körper ist aber aus dem Grunde so leicht und vollständig, weil dieselben in die glühende aufgelockerte Masse immer tiefer eindringen.

Man darf aber auch die Wirkung der festen Kohle nicht ganz und gar läugnen, wie dies von Le Play geschehen ist. Denn wenn man leicht reducirbare Oxyde (von Kupfer, Blei) mit ausgeglühtem Kienruss erhitzt, so entwickelt sich, während sie reducirt werden, reine Kohlensäure; die Temperatur ist zu niedrig, als dass sich jene in Kohlenoxyd verwandeln könnte.

Das Verhalten der Metalloxyde zu Kohlenoxydgas in der Hitze ist von Le Play, Laurent und neuerlich von Stammer*) untersucht worden. Letzterer fand, dass Bleioxyd, Kupferoxyd und Zinnsäure vollständig und leicht, die höheren Oxyde des Mangans zu Oxydul reducirt werden. Zinkoxyd erleidet in Glasgefässen keine Reduktion**) (während seine Reduktion im Grossen nach Le Play lediglich durch Kohlenoxyd erfolgt). Eigenthümlich verhält sich Eisenoxyd, welches reducirt wird, wobei sich das Eisen jedoch mit Kohlenstoff verbindet. (S. Eisen, Kohleneisen.)

Auch die gasförmigen Kohlenwasserstoffe, unter denen das Grubengas in grösserer Menge in den Ofengasen vorkommt, nehmen Theil an der Reduktion der Metalloxyde. Dabei wird im Allgemeinen der Wasserstoff in Wasser, der Kohlenstoff in Kohlenoxyd oder Kohlensäure verwandelt. Durch Grubengas werden nach G. Müller***) Kupferoxyd, Nickeloxyd, Kobaltoxyd und Wismuthoxyd unter Bildung von Kohlensäure zu Metallen reducirt. Eisenoxyd wird zu Oxydoxydul, Manganoxydoxydul zu Oxydul, beide ohne Freiwerden von Kohlensäure; Zinkoxyd und Zinnsäure wer-

---

*) Poggend. Ann. Bd. 82, S. 136.

**) Wohl aber in stärkerer Hitze (S. Zink).

***) Ueber die Einwirkung des Grubengases und des Elayls auf Metalloxyde u. s. w. Inauguraldissertation. Berlin 1861.

den (in mässiger Hitze) nicht reducirt. Ebenso verhält sich Elaylgas in der Glühhitze gegen Metalloxyde, während in Folge der Temperatur stets gleichzeitig eine Abscheidung von Kohle erfolgt, unter Umständen sogar ein Kohlenmetall gebildet wird. So wird Zinnsäure nicht reducirt, aber kohlenhaltig. Aus Kupferoxyd entsteht ein mit Kohle gemengtes Kupfer; Manganoxydoxydul giebt erst Manganoxydul, wird dann braun und enthält Kohle. Eisenoxyd erleidet zuvörderst eine theilweise Reduktion, vielleicht zu Oxydoxydul, denn es verliert beim Glühen in Elaylgas bis 20 pCt., dann aber nimmt das Gewicht der schwarzen Masse fortdauernd zu, es bildet sich Kohleneisen und zwar, den Wägungen nach, unmittelbar aus dem Oxydoxydul, ohne dessen vorgängige Reduktion zu Metall. Das Kohleneisen mengt sich mit um so mehr freier Kohle, je länger die Wirkung des Gases dauert, weil dasselbe in der Hitze bekanntlich in Grubengas und einen kohlenstoffreichen theerartigen Körper sich zerlegt, der sodann unter Abscheidung von Kohle wieder zersetzt wird.

Auch Cyan und Cyankalium gehören zu den kräftigsten Reduktionsmitteln der Metalloxyde und sogar der Schwefelmetalle, und die Anwendung des letzteren ist von H. Rose in die analytische Chemie eingeführt worden, nachdem es schon früher von Liebig für die Eisenprobe empfohlen worden war. (S. Eisen.)

Während Kohlenoxyd Metalloxyde in der Glühhitze reducirt und sich in Kohlensäure verwandelt, werden Metalle beim Glühen in Kohlensäure oxydirt, wobei Kohlenoxydgas entsteht. Hieraus erklärt sich, dass ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd unter Umständen sich in der Hitze ebenso indifferent gegen ein Metall wie gegen ein Metalloxyd verhält. Glühendes Eisenoxyd wird durch ein solches Gemenge aus gleichen Aeq. zu Oxydoxydul; glühendes Eisen wird nicht verändert; die Oxyde von Zink, Nickel, Kobalt u. s. w. werden durch dasselbe Gemenge reducirt. Da aber Zinkoxyd (in hoher Temperatur) durch Kohlenoxydgas reducirt, metallisches Zink durch Kohlensäure oxydirt wird, so giebt es unstreitig auch für das Zink ein Verhältniss beider Gase, in welchem sie weder reducirend auf das Oxyd, noch oxydirend auf das Metall wirken.

5. durch ein anderes Metall, welches zum Sauerstoff grössere Verwandtschaft hat, wozu gewöhnlich Kalium dient. Diese Methode, welche auf alle Metalloxyde Anwendung findet, ist wegen ihrer Kostbarkeit nur für chemische Versuche brauchbar.

b. Reduktion auf nassem Wege:

1. durch ein anderes Metall, welches das zu reducirende aus seiner Auflösung niederschlägt, indem ein Aequivalent durch ein anderes ersetzt wird. So fällt Quecksilber das Gold; Quecksilber, Kupfer etc. das Silber; Eisen das Kupfer, Zink das Blei aus ihren Auflösungen, worauf die Darstellung des Silbers bei der Extraction und die des Cementkupfers beruht. In der Reihe: Gold, Silber, Quecksilber, Wismuth, Kupfer, Zinn, schlägt jedes Metall die ihm vorhergehenden nieder. Hierher gehört auch die galvanische Fällung von Metallen (Galvanoplastik).

In manchen Fällen erfolgt nur partielle Reduktion. So werden Eisenoxydsalze durch Kupfer zu Eisenoxydulsalzen, molybdän- und wolframsaure Salze durch Kupfer oder Zink zu intermediären Oxyden, Titansäure zu Titanoxyd reducirt.

2. durch Oxyde, welche sich leicht mit noch mehr Sauerstoff verbinden, sich leicht höher oxydiren, wie z. B. schweflige Säure, Oxalsäure, phosphorige Säure, arsenige Säure, Zinnoxydul- und Eisenoxydulsalze (viele organische Verbindungen). Diese Wirkung erstreckt sich aber vorzugsweise nur auf die Auflösungen edler Metalle.

Die Alkalien und Erden widerstehen den kräftigsten Reduktionsmitteln, und lassen sich nur mittelst Kalium oder eines starken elektrischen Stroms zersetzen. Dies ist, wie sich später ergeben wird, für die metallurgischen Reduktionsprozesse von grosser Wichtigkeit, da insbesondere die Erden und die Kieselsäure die gewöhnlichen Begleiter der Metalloxyde in deren Erzen sind.

Metallsalze.

So wie es überhaupt zwei Klassen von Salzen giebt, Amphid- und Haloidsalze, so auch in Betreff der Metalle. Unter jenen sind die Sauerstoffsalze die wichtigsten. Sie entstehen durch Auflösen eines Metalls oder Metalloxyds in einer Sauerstoffsäure. Kein Metall kann sich mit einer Säure verbinden, bevor es sich oxydirt hat. Diese Oxydation erfolgt entweder auf Kosten der Säure selbst oder des in ihr enthaltenen Wassers. Im ersteren Falle wird eine niedrigere Oxydationsstufe des Säureradikals frei, im letzteren dagegen Wasserstoffgas. Jenes findet statt beim Auflösen eines Metalls in Salpetersäure, wobei sich Stickstoffoxydgas, oder in concentrirter Schwefelsäure, wobei sich schweflige Säure entwickelt, dieses erfolgt bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure.

Unter den gewöhnlichen Säuren eignet sich Salpetersäure am besten zum Auflösen der Metalle, da ihre Wirkung gewöhnlich schon ohne Anwendung äusserer Wärme eintritt, und die entstehenden salpetersauren Metallsalze leichtlöslich sind. Antimon und Zinn werden zwar oxydirt, allein die entstandenen Oxyde sind in der Säure unauflöslich und ähnlich verhält sich Arsenik. Gold und Platin (Iridium u. s. w.) werden von ihr gar nicht angegriffen. Sie dient daher zur Scheidung beider vom Silber (woher ihr alter Name Scheidewasser).

Schwefelsäure im concentrirten Zustande verwandelt in der Wärme alle Metalle, ausser Gold und Platin, in schwefelsaure Salze, welche mit Ausnahme weniger (schwefels. Bleioxyd) in Wasser löslich sind. Sie dient daher zur Scheidung des Goldes von Silber und Kupfer im Grossen (Affinirung).

Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) löst mit Leichtigkeit nur Eisen, Zink, Nickel, Kobalt, Zinn etc. auf, greift andere, wie Kupfer, Blei, wenig an, und hat auf Gold und Platin gar keine Wirkung. Im ersten Fall entsteht immer ein Chlormetall, während Wasserstoffgas entweicht.

Königswasser ist ein Gemisch von Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, welches durch gegenseitige Zersetzung beider Chlor entwickelt, und die meisten Metalle sehr heftig angreift. Die entstehenden Chlormetalle, welche zuweilen höhere Chloride als die mittelst Chlorwasserstoffsäure erhaltenen sind (Eisen), lösen sich grösstentheils in Wasser auf, wovon nur Blei und Silber eine Ausnahme machen. Königswasser ist auch das Auflösungsmittel für Gold und Platin.

Die metallischen Haloidsalze, so weit sie bei metallurgischen Prozessen dargestellt werden, bilden sich direkt durch die Wirkung des Salzbildners, des Chlors, auf das Metall (Bildung von Chlorsilber beim Rösten kochsalzhaltiger Amalgamirbeschickungen), oder auf nassem Wege aus dem Metall und gewissen höheren Chloriden, wie z. B. Eisen- und Kupferchlorid (Bildung des Chlorsilbers bei der amerikanischen Amalgamation).

Den verschiedenen Oxydationsstufen eines Metalls entsprechen verschiedene Haloidsalze (Chlorverbindungen), niedere und höhere, Chlorüre und Chloride. Eine solche Verbindung ist einer gewissen Oxydationsstufe proportional zusammengesetzt, wenn sie eben so viele Atome oder Aequivalente Chlor etc. enthält, als die letztere Sauerstoff (Eisenoxydul, $\dot{\mathrm{F}}\mathrm{e}$, und Eisenchlorür, Fe Cl; Eisenoxyd, $\overset{\dots}{\mathrm{F}}\mathrm{e}$, und Eisenchlorid, $\mathrm{Fe\,Cl^3}$ u. s. w.).

Die Metallsalze sind theils in Wasser löslich, wie die salpetersauren, die meisten schwefelsauren, die meisten Chlormetalle; theils darin unauflöslich, wie z. B. die kohlensauren, phosphorsauren, arseniksauren u. s. w.

In der Hitze werden manche nicht zersetzt (viele Phosphate und Arseniate, schwefelsaures Bleioxyd, Chlorsilber); andere verlieren ihre Säure, indem reine Oxyde zurückbleiben, wobei jene entweder unzersetzt entweicht, wie die Kohlensäure, oder zerlegt wird, wie Salpetersäure, Schwefelsäure; wenige hinterlassen regulinisches Metall (schwefelsaures Silberoxyd, Goldchlorid); manche sind flüchtig (viele Chloride).

Die Metallsalze werden gewöhnlich dadurch zu Metallen reducirt, dass man in der Hitze die Säure austreibt, und die zurückbleibende Basis mittelst Kohle reducirt (schwefelsaures Kupferoxyd, kohlensaures Zink- oder Bleioxyd); oder indem man sie mit Wasser und einem andern Metall behandelt, welches das erste abscheidet (Darstellung des Cementkupfers; Reduktion des Chlorsilbers bei der Amalgamation).

Schwefelmetalle.

Die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen sind für den Metallurgen nicht minder wichtig als die Oxyde, da eine Menge Erze und Hüttenprodukte aus ihnen bestehen. Gleich den Oxyden zeigen sie die verschiedensten Farben, aber Schmelzbarkeit ist eine unter ihnen viel häufiger vorkommende Eigenschaft. Werden sie beim Ausschluss der Luft erhitzt, so bleiben die meisten unverändert; nur höhere Schwefelungsstufen verlieren dabei eine gewisse Menge Schwefel (Schwefelkies). Manche sind flüchtig (Schwefelquecksilber, Schwefelarsenik, in starker Hitze selbst Schwefelantimon, Schwefelblei u. s. w.).

Ein Metall kann sich, gleichwie mit dem Sauerstoff, so auch mit dem Schwefel in mehr als einem Verhältniss verbinden, d. h. verschiedene Schwefelungsstufen haben, gleichfalls dem Gesetz der multiplen Proportionen gemäss. Obwohl nun im Allgemeinen einer Oxydationsstufe eine Schwefelungsstufe entspricht, oder ihr proportional ist (d. h. eben so viele Atome Schwefel als jene Sauerstoffatome enthält), so ist dies doch keine durchgreifende Regel. Denn es giebt Metalle, welche weniger Schwefelungs- als Oxydationsstufen haben*), wie z. B. Mangan,

*) Wenigstens so weit die Erfahrung reicht.

Blei, Chrom, und wieder andere, wo das Entgegengesetzte stattfindet, wie Eisen, Arsenik etc.

Die Bildung der Schwefelmetalle erfolgt auf mehrfache Weise.

a. auf trocknem Wege:

1. direkt durch Erhitzen des Metalls mit Schwefel oder in Schwefeldampf. Die Verbindung erfolgt oft unter lebhafter Feuererscheinung. Nur wenige Metalle, wie Zink, Gold etc. lassen sich auf diese Weise nicht in Schwefelmetalle verwandeln.

2. durch Erhitzen von Metalloxyden mit Schwefel. Hierbei bildet sich schweflige Säure, welche entweicht. In seltneren Fällen bildet sich dabei eine Verbindung von Schwefelmetall und Oxyd (ein Oxysulfuret), wie z. B. beim Mangan. Beim Erhitzen der Alkalien und Erden mit Schwefel bildet sich indessen niemals schweflige Säure, sondern entweder unterschweflige oder Schwefelsäure, welche sich mit einer gewissen Menge Alkali oder Erde verbinden. Das Gemisch dieser Salze mit dem entstandenen Schwefelmetall heisst eine Schwefelleber.

Sehr kräftig wirkt zur Schwefelung der Metalle ein Gemenge von Schwefel und reinem oder kohlensaurem Alkali, welches man mit dem Metalloxyd erhitzt.

3. durch Glühen von schwefelsauren Metallsalzen mit Kohle. Dieser Prozess findet beim Rösten von Erzen und Hüttenprodukten statt, und wird daher bei der Theorie des Röstprozesses weiter zu verfolgen sein. Die Kohle entzieht der Basis gleichwie der Säure den Sauerstoff, es entweicht Kohlenoxyd oder Kohlensäure, und ein Schwefelmetall bleibt zurück. (S. jedoch weiterhin die Theorie des Röstprozesses.)

4. durch Glühen schwefelsaurer Metallsalze in Wasserstoffgas, wo der Wasserstoff gerade so wie vorher die Kohle wirkt.

5. durch Erhitzen eines Metalls in Schwefelwasserstoffgas, wobei Wasserstoff frei wird.

6. durch Erhitzen eines Metalloxyds in Schwefelwasserstoffgas, wobei Wasser sich bildet, zuweilen auch unter Bildung einer höheren Schwefelungsstufe gleichzeitig Wasserstoff frei wird.

7. durch Erhitzen eines Metalloxyds in Schwefelkohlenstoffdampf, wobei Kohlenoxydgas oder Kohlensäure entweichen.

b. auf nassem Wege:

1. durch Fällung der Auflösung eines Metallsalzes durch Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelalkalien, im letzten Fall, wenn das betreffende Schwefelmetall in verdünnten Säuren auflöslich ist.

2. durch Einwirkung organischer Körper auf die Auflösungen schwefelsaurer Metallsalze. (Sekundäre Bildungen von Schwefelkies im Mineralreiche, namentlich in jüngeren Formationen, von Zinkblende in Muschelschalen, von Schwefeleisen in Grubenbauen u. s. w.)

Die auf nassem Wege entstandenen Schwefelmetalle zeigen oft andere Farben und sonstige Verschiedenheiten im Vergleich zu denselben auf trocknem Wege entstandenen Verbindungen (Antimon, Mangan), was eine Folge von chemisch gebundenem Wasser oder von Amorphie ist.

Gleichwie die Oxyde sind die Schwefelmetalle theils elektropositive (Sulfurete, Sulfobasen), theils elektronegative (Sulfide, Sulfosäuren). Schwefelmetalle beider Abtheilungen treten mit einander in Verbindung zu Schwefelsalzen. Aber der elektrochemische Charakter vieler Schwefelmetalle ist gerade ebenso veränderlich, wie der vieler Oxyde, und es gilt hier das bei diesen Angeführte. Nur dient als Regel, dass einem basischen Oxyde auch ein elektropositives Schwefelmetall entspricht, und umgekehrt. Deshalb sind die Schwefelverbindungen der elektropositiven Metalle gleichfalls Basen, die der elektronegativen aber Säuren.

Unter den wichtigsten Erzen finden sich Beispiele von Schwefelsalzen, in denen gewöhnlich Schwefelantimon oder Schwefelarsenik die Säure sind. (Rothgültigerz, Sprödglaserz, Polybasit, Bournonit, die Fahlerze.)

Die Zusammensetzung der Schwefelsalze folgt denselben Gesetzen, wie die der Sauerstoffsalze. Der Schwefelgehalt der Säure und Basis steht in einem einfachen Verhältniss.

Die eigentlichen Schwefelmetalle sind in Wasser unlöslich, von Säuren werden sie dagegen zersetzt, und zuweilen selbst vollständig aufgelöst.

Die Schwefelmetalle werden reducirt, d. h. das Metall wird aus ihnen abgeschieden auf folgende Weise:

1. durch blosses Erhitzen an und für sich. Nur die Verbindungen von Gold und Platin zersetzen sich hierdurch, indem der Schwefel sich verflüchtigt. Höhere Schwefelungsstufen von Eisen, Zinn, Kupfer verlieren dabei nur einen Theil Schwefel.

2. durch Erhitzen in Wasserstoffgas. Es bildet sich

Schwefelwasserstoffgas, welches fortgeht. Diese Methode findet aber nur auf gewisse Schwefelmetalle Anwendung, und gerade nicht immer auf solche, deren entsprechende Oxyde durch dasselbe Gas reducirt werden. Zersetzt werden die Schwefelverbindungen von Silber, Wismuth, Zinn, Antimon.

3. durch ein anderes Metall, welches zum Schwefel grössere Verwandtschaft hat. So werden Schwefelquecksilber, Schwefelblei, Schwefelantimon beim Erhitzen mit Eisen zersetzt, indem sich Schwefeleisen bildet. Hierauf beruht die Gewinnung des Quecksilbers aus Zinnober, die des Bleis aus Bleiglanz mittelst der sogenannten Niederschlagsarbeit, und die des metallischen Antimons (Regulus antimonii). In der Regel ist die Zersetzung nicht vollständig, und es bildet sich eine Verbindung des neu entstandenen Schwefelmetalls mit dem nicht zersetzten (Bleistein bei der Bleiarbeit).

Vgl. Fournet, über die Schwefelmetalle. Ann. des Mines IV. Sér. T. II. p. 3; übers. im Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 2 S. 129.

4. durch Oxydation an der Luft und Reduktion des entstandenen Oxyds. Dieser Weg ist für die metallurgische Behandlung der Schwefelmetalle (Erze, Steine) der wichtigste. Die Verbindung wird an freier Luft oder im Flammofen erhitzt, geröstet, wodurch sie zuerst in ein schwefelsaures Metallsalz sich verwandelt, welches später durch stärkere Hitze seine Säure verliert, und zu blossem Oxyd wird, das nun durch Kohle reducirt werden kann. Das Ausführlichere über diesen wichtigen metallurgischen Prozess lehrt der spätere Abschnitt vom Rösten.

Manche natürliche Schwefelmetalle (Kiese) erfahren eine Oxydation, die aber gewöhnlich nur bis zur Bildung schwefelsaurer Salze fortschreitet, schon bei blossem längerem Liegen an offener Luft.

5. durch Glühen mit Alkalien oder alkalischen Erden. Hierbei bildet sich ein schwefelsaures Alkali- oder Erdsalz neben einem alkalischen oder erdigen Schwefelmetall, wodurch eine gewisse Menge des eigentlichen Metalls abgeschieden wird. Wird die Masse sodann geröstet (für sich oder mit Kohle), so kann man zuweilen die ganze Menge des Metalls abscheiden.

Auch Salpeter ist ein kräftiges Oxydationsmittel für Schwefelmetalle, nur zu kostbar für gewöhnliche Fälle. (Gewinnung des chromsauren Kali's aus Chromeisenstein.)

6. durch Glühen mit Metalloxyden. Wenn ein Schwefelmetall mit einem Metalloxyd geglüht wird, so entwickelt sich

schweflige Säure, und es kann in gewissen Fällen der ganze Metallgehalt reducirt werden. So z. B. geben 1 At. Bleiglanz und 2 At. Bleiglätte sämmtliches Blei, 1 At. Kupfersulfuret und 2 At. Kupferoxydul oder Oxyd sämmtliches Kupfer, worauf die Abscheidung des Bleies beim Verschmelzen von Bleiglanz in Flammöfen, so wie die des Schwarzkupfers aus geröstetem Kupferstein wenigstens zum Theil beruht. Bei anderen Gewichtsverhältnissen kann ein niederes Oxyd statt des Metalls erhalten werden (1 At. Kupfersulfuret und 6 At. Oxyd geben 4 At. Oxydul).

Berthier hat besonders die Wirkung des Bleioxyds (der Bleiglätte) auf Schwefelmetalle näher untersucht.

Eisensulfuret (Ḟe) giebt mit 30 Th. (10—12 At.) Bleiglätte metallisches Blei, und ein Gemenge von Eisenoxydoxydul mit überschüssigem Bleioxyd, während der Schwefel als schweflige Säure vollständig entweicht. Bei weniger Bleiglätte bleibt Schwefeleisen unzersetzt. Schwefelkies würde zu dieser Zersetzung 50 Th. Glätte erfordern.

Kupfersulfuret giebt mit 25 Th. (18 At.) Bleiglätte metallisches Blei, Kupferoxydul und schweflige Säure. Die Theorie würde nur 3 At. Bleioxyd, d. h. etwa die 4,2fache Menge verlangen.

Schwefelzink giebt mit 25 Th. Bleiglätte Zinkoxyd.

Auch die schwefelsauren Metallsalze wirken in der Hitze zerlegend auf die Schwefelmetalle. Schwefelkupfer, mit schwefelsaurem Kupferoxyd geglüht, liefert je nach ihrer relativen Menge und der Temperatur metallisches Kupfer, Oxydul, Oxyd, basisch schwefelsaures Salz.

7. durch Wasserdämpfe. Man hat sehr häufig die Ansicht aufgestellt, dass Schwefelmetalle durch Glühen in einer Umgebung von Wasserdampf sich leicht entschwefeln, wodurch man entweder Metalloxyde oder regulinische Metalle erhalten müsste, je nachdem die Metalle in der Glühhitze das Wasser zersetzen oder nicht. Wenn nun auch die neueren Versuche von Regnault gezeigt haben, dass für die Entschwefelung der Metalle der atmosphärische Sauerstoff viel wirksamer ist, so ist es dennoch für metallurgische Zwecke wichtig, den Einfluss der Wasserdämpfe auf glühende Schwefelmetalle zu kennen. Es ist dabei vorausgesetzt, dass nicht gleichzeitig atmosphärische Luft ihre von der des Wasserdampfs ganz unabhängige oxydirende Wirkung ausübe, und dass die Temperatur nicht bis zum Schmelzen der Schwefelmetalle steige, wodurch die Zersetzung sehr verzögert wird.

Nach Cumenge gelingt es, arsenik- und antimonhaltige Erze, welche aus Schwefelmetallen bestehen, mit Hülfe von Wasserdämpfen von jenen beiden zu befreien, falls Schwefel genug vorhanden ist, wodurch also ein Silberverlust vermieden und dieses Metall regulinisch erhalten würde.

Auch Plattner*) hat Versuche mit Wasserdämpfen gemacht und gefunden, dass solche Schwefelmetalle, welche an und für sich in der Hitze keinen Schwefel verlieren, unter Bildung von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure langsam zersetzt werden, wobei die Metalle als niedere Oxydationsstufen (Kupferoxydul, Eisenoxydoxydul) oder regulinisch (Silber) erhalten werden. Treten atmosphärische Luft und die Gase der Feuerung hinzu, so entstehen höhere Oxyde, kein Schwefelwasserstoff, dafür mehr schweflige Säure, und auch Schwefelsäure.

Ueber die Anwendung von Wasserdampf beim Rösten (Brennen) schwefelhaltiger Eisensteine s. Eisen.

Die alkalischen und alkalisch-erdigen Schwefelmetalle zersetzen das Wasser, und verwandeln sich in schwefelsaure Salze, während Wasserstoff frei wird.

Die Schwefelverbindungen der unedlen Metalle zersetzen das Wasser gleichfalls. Schwefelkupfer giebt in mässiger Rothglühhitze etwas Schwefelwasserstoffgas und ein wenig metallisches Kupfer, wird aber jedenfalls nur unbedeutend zersetzt; in starker Weissglühhitze entwickelt sich zugleich Wasserstoffgas, und es bleibt metallisches Kupfer. Schwefeleisen zersetzt sich schon in der Rothglühhitze unter Entwicklung jener beiden Gase, jedoch sehr langsam, indem sich Eisenoxydoxydul bildet. Schwefelzink bedarf einer sehr hohen Temperatur, um fast gänzlich entschwefelt zu werden. Es bleibt Zinkoxyd. Schwefelblei (Bleiglanz) wird in der Rothglühhitze nur wenig zersetzt; es bildet sich etwas Bleioxyd, welches, indem es auf Schwefelblei wirkt, die Bildung einer kleinen Menge Metall zur Folge hat. Dabei verflüchtigt sich ein Theil Schwefelblei, obwohl die Masse nicht schmilzt. Schwefelquecksilber (Zinnober) verflüchtigt sich zum Theil unzersetzt, zum Theil wird es zu Metall reducirt. Schwefelantimon verhält sich ähnlich, nur bildet sich kein Metall, sondern ein gelbes flüchtiges Oxysulfuret, $\dddot{Sb} + \overset{'''}{Sb}{}^{2}$.

Von den Verbindungen der edlen Metalle kommt hier allein das Schwefelsilber in Betracht. Es verwandelt sich theilweise

*) Die metall. Röstprozesse. S. 238.

in metallisches Silber. G. Bischof erhielt letzteres hierbei in denselben baum-, moos- und drahtartigen Gestalten, wie sie das gediegene Silber zeigt, was in geologischer Beziehung von grossem Interesse ist.

Vgl. Regnault im Journ. f. prakt. Chem. Bd. 10. S. 129. G. Bischof in Poggend. Ann. Bd. 60. S. 285. Cumenge in d. Berg- u. Hütt. Ztg. 1853. No. 33.

Kohle kann zur Zersetzung von Schwefelmetallen nicht benutzt werden, weil sie zum Schwefel eine geringere Affinität hat. Nur wenige Schwefelmetalle bilden beim Glühen mit Kohle Schwefelkohlenstoff. Auch Kohlenoxydgas zerlegt nach Stammer die Sulfurete von Eisen, Blei und Kupfer nicht.

Phosphormetalle.

Nur insofern, als gewisse phosphorsaure Metallsalze zuweilen einen Gemengtheil der Erze (von Eisen, Kupfer, Blei) bilden, und bei Schmelzprozessen zur Bildung von Phosphormetallen Anlass geben, kommen diese letzteren hier in Betracht.

Der Phosphor hat zu den Metallen eine viel geringere Affinität als der Schwefel Phosphormetalle entstehen theils direkt, wenn Phosphor mit glühenden Metallen in Berührung kommt, theils beim Erhitzen von phosphorsauren Metallsalzen mit Kohle oder in Wasserstoffgas, theils endlich auf nassem Wege durch Einwirkung von Phosphorwasserstoffgas auf Lösungen von Metallsalzen. Doch gilt keine dieser Methoden für sämmtliche Metalle.

Die Phosphormetalle sind im Allgemeinen spröde, oft schmelzbar, und verwandeln sich beim Glühen an der Luft (zuweilen unter Verlust eines Theils Phosphor) in basisch phosphorsaure Salze.

Nur beim Eisen ist eine derartige Verbindung von grösserer Wichtigkeit.

Kohlenmetalle (Carburete).

Es ist schon angeführt worden, dass manche Metalle, wenn sie durch Reduktion ihrer Oxyde mittelst eines Ueberschusses von Kohle dargestellt werden, eine gewisse Menge Kohle aufnehmen. Aber nur das Eisen bildet mit der Kohle charakteristische Verbindungen, welche bei diesem Metall genauer zu beschreiben sind. Von den übrigen Metallen ist es nur noch das Kupfer, dessen Eigenschaften durch einen geringen Kohlengehalt modificirt werden.

Metalllegirungen.

Für den Metallurgen sind die Legirungen von grosser Wichtigkeit, weil sie nicht selten das Resultat von Hüttenprozessen sind, und dabei entweder als Hauptprodukt oder als Nebenprodukt auftreten. Zu jenen gehören das Werkblei (Blei und Silber), das Werkzink (Zink und Silber) bei der Entsilberung des Werkbleies durch Zink, das Amalgam bei der europäischen und amerikanischen Amalgamation der Silbererze, das durch Anquicken von goldhaltigen Erzen entstehende Goldamalgam. Als Nebenprodukte treten gewisse Legirungen bei manchen Schmelzprozessen auf, wie z. B. die Speisen und Ofensauen, die Dörner und Härtlinge beim Zinnschmelzen u. s. w.

Viel grössere Bedeutung erlangen die Legirungen, welche durch Zusammenschmelzen von Metallen für die verschiedensten technischen Zwecke dargestellt werden: Gold- und Silberlegirungen, Bronce, Messing, Kanonenmetall, Glockengut, Neusilber, Legirungen aus Zinn und Blei, Letternmetall, verschiedene Amalgame.

Ihrer chemischen Natur nach ist jede Legirung eine isomorphe Mischung der darin enthaltenen Metalle. Oft aber besteht eine Legirung aus einem Gemenge von zwei solchen Mischungen, die durch Zusammensetzung, Farbe, Schmelzpunkt, Härte u. s. w. verschieden sind. Eine rasch erkaltete Legirung erscheint häufig ganz homogen, während bei langsamer Abkühlung eine deutliche Absonderung der Gemengtheile eintritt (Kanonenmetall).

Legirungen haben eine bestimmte Krystallform. (Gediegen Gold, Silberamalgam, krystallisirtes Messing, krystallisirtes Zinn-Eisen, Arsenik- und Antimonlegirungen.)

Die Vereinigung zweier Metalle erfolgt nicht selten unter starker Temperaturerhöhung, selbst Feuererscheinung. (Kupfer und Zink, Platin und Zinn, Natrium und Quecksilber.)

Manche Metalle legiren sich nur innerhalb gewisser Gewichtsverhältnisse. (So schmilzt Zink höchstens mit 2,5 pCt. Blei zusammen, und umgekehrt nimmt Blei höchstens 1,6 pCt. Zink auf.)

Das specifische Gewicht der Legirungen lässt sich aus demjenigen der einzelnen Metalle und deren Menge nicht berechnen.

Bei der Abkühlung flüssiger Legirungen erfolgt zuweilen ein unregelmässiges Sinken der Temperatur. (Zinn und Blei geben eine Legirung, in welcher bei 187° eine bestimmte Mischung,

$PbSn^3$ oder $PbSn^4$, erstarrt, deren latente Schmelzwärme das Sinken der Temperatur für einige Zeit aufhält.*)

Die Schmelzbarkeit einer Legirung ist häufig grösser als die der darin enthaltenen Metalle. (Schmelzpunkt von Zinn 230°, Wismuth 264°, Blei 330°, Kadmium 315°. Das Rose'sche Metall, aus 1 Theil Zinn, 1 Theil Blei und 2 Theile Wismuth, schmilzt bei 94°. Wood's leichtflüssiges Metall, aus 1 Th. Kadmium, 1 Th. Zinn, 2 Th. Blei und 4 Th. Wismuth, schmilzt sogar schon bei etwa 70°.)

Alle diese Erscheinungen beweisen, dass die Legirungen mehr als blosse Gemenge sind.

Gleich allen isomorphen Mischungen haben auch die Legirungen eine bestimmte, jedoch nicht immer einfache Zusammensetzung nach Aequivalenten. Unterschiede in der Zusammensetzung haben keinen Einfluss auf die Krystallform. (Gediegen Gold, Amalgam, Antimonsilber, Speiskobalt.)

Die Heteromorphie der Metalle ist der Grund, weshalb die Legirungen nicht immer die gewöhnliche Form der darin enthaltenen Metalle haben.**)

Von besonderer Wichtigkeit sind die Legirungen, welche aus elektropositiven und elektronegativen Metallen bestehen, vorzüglich die Arsenik- und Antimonmetalle. Es gehören dazu Silber- Nickel-Kobalterze (Antimonsilber, Roth- und Weissnickelkies, Speiskobalt) und das zur Gewinnung der arsenigen Säure dienende Arsenikeisen, ferner aber diejenigen Hüttenprodukte, welche beim Verschmelzen arsenik- und antimonhaltiger Blei- Kupfer- Silber- und Kobalterze entstehen, den Namen Speise führen, und Legirungen von Arsenik (Antimon) und verschiedenen elektropositiven Metallen (Nickel, Kobalt, Eisen, Kupfer, Blei) sind. Wir werden ihre chemische Natur weiterhin noch besonders besprechen.

Allgemeine Uebersicht und Theorie der grösseren metallurgischen Prozesse.

Die Natur der metallurgischen Prozesse wird bestimmt sowohl durch die Natur des auszubringenden Metalls als auch durch die seiner Erze.

Chemische Natur der Erze. Die Metalle finden sich in der Natur unter sehr verschiedenen Verhältnissen, niemals rein,

---

*) Rudberg u. Svanberg in Poggend. Ann. Bd. 18. S. 240 u. Bd. 26. S. 280.
**) S. Rammelsberg in Pogg. Ann. Bd. 120. S. 54.

sondern stets mit anderen Stoffen chemisch verbunden oder mit solchen mechanisch gemengt. Zieht man zunächst die chemische Natur in Betracht, so sind die Erze:

1. regulinische (gediegene) Metalle, d. h. ausser chemischer Verbindung mit einem anderen Körper. Nur das Gold wird ausschliesslich in dieser Form gewonnen, aber auch beim Silber, Kupfer, Wismuth machen die gediegenen Metalle einen Theil der Erze aus. Im Allgemeinen aber ist dieser Zustand für die unedlen Metalle selten.

2. Oxyde. Dies ist die allergewöhnlichste Form, in der die Metalle vorkommen, und für die Eisenerze die fast ausschliessliche.

3. Schwefelmetalle. Für Kupfer, Blei, Antimon, zum Theil auch für Silber und Zink die gewöhnliche Form (Kiese, Glanze, Blenden).

4. Arsenikmetalle bilden nur untergeordnet einen Theil der Erze.

5. Metallsalze. Am häufigsten sind die kohlensauren (Carbonate), die Spathe, die besonders unter den Eisen-, Zink-, Blei- und Kupfererzen vorkommen. Da sie in der Hitze ihre Säure verlieren, so fällt ihre metallurgische Behandlung mit der der Erze der zweiten Klasse zusammen. Alle anderen Metallsalze, wie schwefel-, phosphor-, arsenik-, kieselsaure, machen nur einen sehr kleinen Bruchtheil der Erze aus.

Die Natur liefert aber alle diese metallischen Verbindungen nicht im reinen Zustande, wenigstens nicht in der Quantität, wie sie die Darstellung der Metalle im Grossen verlangt. Bei weitem der grösste Theil der eigentlichen Erze findet sich auf Gängen und Lagern, wo oft Erze mehrerer Metalle so neben einander vorkommen, dass an eine mechanische Sonderung nicht zu denken ist (Kupferkies, Bleiglanz, Blende). Hierzu kommt, dass manche Erze mehrere Metalle enthalten (Kupfer und Blei im Bournonit; Blei und Silber im Bleiglanz; Kupfer und Silber in Fahlerzen etc.). Hieraus ergiebt sich, dass die Erze sehr häufig Schmelzprodukte liefern, welche zur Trennung der darin enthaltenen Metalle besonderen Operationen unterworfen werden müssen.

Von noch allgemeinerem Gewicht ist der Umstand, dass fast jedes Erz mit metallfreien Mineralien gemengt ist, welche theils die Gang- und Lagermassen, theils das umgebende Gestein bilden, und die, selbst wenn seiner Verhüttung eine Handscheidung oder eine Aufbereitung vorhergeht, doch niemals ganz entfernt werden können. Diese Beimengungen sind im Gegentheil oft für die

Schmelzprozesse, welche die Darstellung des Metalls oder gewisser Verbindungen desselben zum Zweck haben, sehr nützlich, wie dies in dem späteren Abschnitt, welcher den Schmelzprozess behandelt, gezeigt werden wird.

Unter den nichtmetallischen Fossilien, welche die Erze begleiten, kann man im Allgemeinen, besonders mit Rücksicht auf die Wirkung, die ihre Gegenwart bei den metallurgischen Operationen hat, zwei Klassen unterscheiden, nämlich: 1. Erdige Verbindungen, deren Hauptbestandtheil insbesondere Kalkerde ist. Hierher gehören kohlensaurer Kalk (Kalkspath, Kalkstein), die Carbonate des Kalks und der Magnesia (Bitterspath, Dolomit), so wie ferner Flussspath, Schwerspath u. s. w. 2. Kieselsäure-Verbindungen, also nicht blos die Kieselsäure an sich (Quarz, Sand), sondern auch die grosse Klasse der Silikate, von denen Feldspath, Glimmer, Augit, Hornblende, Granat, Talk die wichtigsten sind.

Die chemisch-metallurgische Behandlung der Erze, so weit sie von ihrer chemischen Natur abhängt, ist im Allgemeinen folgende:

Gediegene Metalle werden durch einfaches Ausschmelzen (Wismuth), durch Quecksilber (Amalgamation der Golderze) oder durch mechanische Prozesse (Verwaschen des Goldsandes) zu Gute gemacht.

Metalloxyde werden in der Glühhitze durch Kohle reducirt. Dass und weshalb dies im Grossen nicht an und für sich, sondern bei Gegenwart von gewissen Zusätzen, Zuschlägen, geschieht, wird in dem Abschnitt vom Schmelzprozess gezeigt werden.

Schwefelmetalle werden stets in Oxyde verwandelt, indem sie bei Luftzutritt erhitzt (geröstet) werden, wobei der atmosphärische Sauerstoff an die Stelle des Schwefels tritt. Die entstandenen Oxyde werden sodann durch Kohle reducirt.

Es ergiebt sich hieraus, dass vorzüglich zwei chemische Prozesse die Grundlage der hüttenmännischen Arbeiten ausmachen, der Röstprozess und der Schmelzprozess, deren Wesen geradezu entgegengesetzt ist, indem jener eine Oxydation, dieser eine Reduktion bezweckt. Man kann daher mit Recht sagen, dass die Hüttenprozesse überhaupt Oxydations- oder Reduktionsprozesse seien, was von wesentlichem Einfluss auf die Construktion der Oefen etc. ist.

Der Röstprozess.

Unter Rösten versteht man ganz im Allgemeinen ein jedes Erhitzen von Erzen oder Hüttenprodukten beim ungehinderten Zutritt der Luft, welches dieselben für einen folgenden Prozess vorbereitet. Hiernach hat man zu unterscheiden:

a. das Brennen. Wenn man Erze beim Zutritt der Luft erhitzt, um flüchtige Stoffe wie Wasser, Kohlensäure, Bitumen zu entfernen, damit dieselben beim späteren Verschmelzen nicht eine Volumänderung der Masse bewirken, und einen Theil der Wärme absorbiren; oder wenn das Erhitzen blos geschieht, um sehr feste Erze mürber zu machen, so brennt man sie, was theils in Schachtöfen (Brennen von Eisensteinen, Galmei), theils in offenen Haufen (Brennen von Kupferschiefern) geschieht. Erfolgt in manchen Fällen hierbei durch den Sauerstoff der Luft eine Oxydation (beim Spatheisenstein etc.), so ist dies doch nie der Zweck des Brennens, der, gleichwie bei den analogen Operationen des Kalk- und Gipsbrennens, entweder die einfache Abscheidung von zusammengesetzten flüchtigen Bestandtheilen oder eine Verminderung des festen Zusammenhanges der Masse zum Zweck hat.

b. das eigentliche Rösten. Im engeren Sinne heisst Rösten: durch Erhitzen bei Luftzutritt flüchtige Elemente, wie Schwefel, Arsenik, Antimon, austreiben und durch Sauerstoff ersetzen, also z. B. Schwefelmetalle (welches die bei weitem wichtigsten sind) in Oxyde umwandeln, damit diese in dem nachfolgenden Schmelzprozesse durch Kohle reducirt werden können.

Es ist daher vor Allem nöthig, das Verhalten der bei hüttenmännischen Arbeiten vorkommenden Schwefelmetalle in dieser Beziehung zu kennen, da sich die einzelnen verschieden verhalten.

Im Allgemeinen besteht die erste Veränderung, welche ein Schwefelmetall beim Rösten erleidet, darin, dass schweflige Säure entwickelt, und ein Gemenge von schwefelsaurem Salz und Metalloxyd gebildet wird. Finden sich unter den zu röstenden Verbindungen höhere Schwefelungsstufen (z. B. Schwefelkies), so entweicht auch ein Theil Schwefel dampfförmig.

Die Bildung schwefelsaurer Salze kann aber nicht in dem Zweck des Röstens liegen, weil dieselben beim darauf folgenden Verschmelzen durch die Kohle wieder zu Schwefelmetallen reducirt werden. Freilich erfolgt das Rösten in vielen Fällen nicht so vollständig, dass diese schwefelsauren Salze wieder vollkommen zersetzt würden, und daher kommt es, dass z. B. geröstete Erze

oder Steine beim Verschmelzen stets wieder eine gewisse Menge Schwefelmetall liefern.

Im Verlaufe des Röstens werden nun die entstandenen Sulfate durch eine höhere Temperatur wieder zersetzt, so dass die Schwefelsäure entweicht, die Basis oder das Metalloxyd aber zurückbleibt. Die Schwefelsäure entweicht aber nur dann unzersetzt, wenn die Basis zu den schwächeren gehört (Eisenoxyd), sonst aber zerlegt sie sich in schweflige Säure und Sauerstoff, welche beide entweichen (Kupferoxyd, Silberoxyd etc.).

Findet sich nun neben dem so entstandenen Metalloxyd noch eine gewisse Menge Schwefelmetall unzersetzt, so tritt eine gegenseitige Zersetzung beider ein, welche gleichfalls die Bildung von schwefliger Säure, aber zugleich die von reducirtem Metall zur Folge hat (Schwarzkupferarbeit; Bleiarbeit in Flammöfen)*).

Aus dem Vorhergehenden folgt, dass bei jeder Röstung zwei Perioden zu unterscheiden sind: die erste, in welcher die Oxydation der Schwefelmetalle und die Bildung schwefelsaurer Salze stattfindet; und die zweite, in welcher die letzteren wieder zerlegt werden, reines Oxyd, oder selbst regulinisches Metall entsteht.

Sehr werthvolle Beiträge zur Kenntniss einzelner Vorgänge beim Röstprozess haben die Versuche von Plattner geliefert, welche derselbe in einer eigenen Schrift zusammengestellt hat**), aus der wir das Nachfolgende entnehmen.

Das Verhalten der wichtigsten Erze und Hüttenprodukte, welche Röstprozessen unterliegen, ist dabei folgendes:

Schwefelkies geräth ins Glühen, entwickelt schweflige Säure und Schwefel, erscheint schwarz, nach dem Erkalten roth, und hat sich in Eisenoxyd verwandelt, dem eine kleine Menge schwefelsauren Eisenoxyds beigemengt ist.

Kupferkies. Hört nach dem Rösten in dunkler Glühhitze die Bildung der schwefligen Säure auf, so besteht die Masse aus Kupferoxyd, Kupferoxydul, Eisenoxyd, schwefelsaurem Kupferoxyd, einfach und basisch schwefelsaurem Eisenoxyd. Setzt man die Röstung in mässiger Rothglühhitze fort, so geht das Kupferoxydul in Oxyd über; verstärkt man die Hitze, so entweicht von neuem schweflige Säure, und es bleiben schliesslich nur Kupferoxyd und Eisenoxyd zurück.

---

*) Vgl. S. 17.

**) Die metallurgischen Röstprozesse. Freiberg 1856.

Bleiglanz geräth in dunkler Glühhitze ins Erglühen, und verwandelt sich in ein Gemenge von Bleioxyd und schwefelsaurem Bleioxyd, das sich auch in höherer Temperatur nicht verändert.

Zinkblende ist am schwersten zu rösten, und bedarf von Anfang an einer ununterbrochenen mässigen Rothglühhitze und eines starken Luftzuges. Sie liefert Zinkoxyd (die eisenhaltige auch Eisenoxyd) und schwefelsaures Zinkoxyd. Je höher die Temperatur, um so weniger entsteht von letzterem, welches sich erst in der Weissglühhitze in Zinkoxyd verwandelt, wobei Schwefelsäure, schweflige Säure und Sauerstoff entweichen.

Roth- und Weissnickelkies und Speiskobalt liefern beim Rösten in schwacher Glühhitze Arsenik und arsenige Säure unter Zurücklassung von basisch arseniksaurem Nickel-Kobalt- und Eisenoxyd.

Antimonsilberblende (dunkles Rothgültigerz) sintert ziemlich stark zusammen zu einer Masse, in welcher man fadenförmiges Silber bemerkt. Dabei entweichen schweflige und antimonige Säure. Zerreibt man den Rückstand und röstet ihn weiter, so wird er hellbraun oder gelbbraun, enthält kein metallisches Silber und bleibt in mässiger Hitze unverändert. In hoher Temperatur bildet sich jenes jedoch unter Entwicklung von antimoniger Säure.

Fahlerze liefern dieselben flüchtigen Produkte (zuweilen auch arsenige Säure), sintern sehr leicht zusammen, und müssen deshalb von neuem feingerieben werden, worauf sie bei fernerem Rösten wenig antimonige, mehr schweflige Säure geben. Wenn auch diese verschwindet, enthält die gelbgrüne Masse Kupferoxyd, Eisenoxyd und Zinkoxyd, theilweise an Schwefelsäure und Antimonsäure gebunden.

Arsenikkies giebt schon vor dem Glühen Schwefelarsenik, später schweflige und arsenige Säure, zeigt beim Aufrühren ein lebhaftes Erglühen und Anschwellen und hinterlässt Eisenoxyd, gemengt mit schwefelsaurem und arseniksaurem Eisenoxyd.

Rohstein, eine Mischung von Eisensulfuret mit geringen Mengen der Sulfurete von Blei, Kupfer, Zink und Silber, giebt schweflige Säure, erglüht und verwandelt sich bei niederer Temperatur und langsamem Rösten in schwefelsaures Eisenoxydul und Oxyd, zuletzt in Eisenoxyd, welches bis 7 pCt. Schwefelsäure (als basisches Oxydsalz) enthält.

Kupferstein, im Wesentlichen aus Kupfer- und Eisensulfuret bestehend, kommt ins Glühen, giebt zuerst Kupferoxydul,

Eisenoxyd und schwefelsaures Eisenoxydul, die sich später in Kupferoxyd, Eisenoxyd und Sulfate beider verwandeln, welche letztere jedoch bei vollständigem Abrösten verschwinden.

Wie angeführt, verwandelt sich stets ein Theil der Schwefelmetalle in schwefelsaure Salze. Es giebt indessen beim Röstprozess, wie Plattner gefunden hat, noch eine andere Quelle für die Bildung der Schwefelsäure und der Sulfate. Schweflige Säure verbindet sich mit dem atmosphärischen Sauerstoff zu Schwefelsäure, wenn beide mit glühenden Körpern der verschiedensten Art in Berührung kommen.

Phillips und Magnus zeigten, dass das Platin diese Eigenschaft ganz besonders besitzt; später fand Wöhler, dass auch Metalloxyde, namentlich Kupferoxyd, Chromoxyd und Eisenoxyd die Bildung der Schwefelsäure bewirken. Nach Plattner erhält man freie Schwefelsäure, wenn Gold oder Silber in der Glühhitze dem Gasgemenge ausgesetzt sind; Eisen bildet Eisenoxydoxydul (auch Schwefeleisen) und schwefelsaures Eisenoxydul; Magneteisenstein giebt Sulfate beider Oxyde des Eisens; aus Kupfer entstehen Kupferoxydul und schwefelsaures Kupferoxyd; die Oxyde des Kupfers geben letzteres gleichfalls; die Oxyde von Blei, Zink, Nickel, Kobalt, Mangan liefern sämmtlich Sulfate; Kalk giebt schwefelsauren Kalk (schon von Wöhler beobachtet), Kochsalz giebt schwefelsaures Natron.

Diesen Erfahrungen zufolge muss beim Röstprozess durch die Wirkung der sich entwickelnden schwefligen Säure und des atmosphärischen Sauerstoffs auf die glühenden Gemengtheile des Röstguts eine Quelle der Bildung sowohl von freier Schwefelsäure als von schwefelsauren Salzen gegeben sein.

Indessen oxydirt sich schweflige Säure, wenn kein freier atmosphärischer Sauerstoff vorhanden ist, auch durch den gebundenen Sauerstoff von Oxyden, welche sie reducirt, und Wöhler fand, dass Kupferoxyd zu Oxydul, Eisenoxyd zu Oxydoxydul wird, dass die Bildung der Schwefelsäure aber bald aufhört. Nach Plattner zersetzt sich schweflige Säure, wenn sie mit glühenden Körpern in Berührung kommt, in Schwefelsäure und Schwefel, wobei jene frei oder in Form von Sulfaten erhalten wird ($3 SO^2 = S$ und $2 SO^3$). In dieser Art wirken Metalle (Silber, Kupfer, Eisen), Oxyde (Blei-, Kupfer-, Zink-, Eisenoxyd, Quarz), und Schwefelmetalle (von Kupfer und Eisen).

Beim Rösten in einem Flammofen können diese Vorgänge gleichzeitig oder successive stattfinden, besonders wenn die Röst-

post sehr stark, die Temperatur nicht allzuhoch und der Luftzutritt beschränkt ist.

Da die schwefelsauren Salze, welche beim Rösten gebildet werden, im Verlauf der Arbeit durch stärkere Hitze sich zersetzen, und dabei schweflige Säure entwickeln, so ist klar, dass auch in dieser Periode der Arbeit (dem Gut- oder Gaarrösten) freie Schwefelsäure im wasserfreien Zustande entstehen kann, indem die schweflige Säure sich, wie angeführt, in Schwefel und Schwefelsäure zersetzt, was die Erfahrung im Grossen und Plattner's Versuche bestätigen.

Enthalten Schwefelmetalle, welche geröstet werden, Arsenik- und Antimonverbindungen, so werden auch diese oxydirt, und arseniksaure und antimonsaure Salze gebildet.

Arsenik verwandelt sich durch direkte Oxydation stets in arsenige Säure, und viele Arsenikmetalle geben beim Rösten beträchtliche Mengen derselben. Durch die Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs und glühender Metalloxyde werden aber, Plattner's Versuchen zufolge, arseniksaure Salze gebildet; die arsenige Säure verhält sich mithin ähnlich der schwefligen Säure. Es sind die Oxyde von Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer und Blei, welche beim Glühen in atmosphärischer Luft durch den Zutritt der arsenigen Säure theilweise in Arseniete verwandelt werden. Aber selbst, wenn es an freiem Sauerstoff fehlt, entstehen die letzteren, wenn die arsenige Säure, gleich der schwefligen, reducirend auf solche Metalloxyde wirken kann. Selbst eine ähnliche Zersetzung in Arsenik und Arseniksäure (die aber niemals frei auftreten kann), wie bei der schwefligen Säure erwähnt wurde, erleidet nach Plattner die arsenige Säure durch glühende Oxyde.

Nur die arsenikreicheren Arsenikmetalle geben beim Rösten arsenige Säure; die von Nickel und Kobalt werden dabei zu Viertel-Arsenieten ($R^4 As$), welche sich später in basisch arseniksaure Salze ($\dot{R}^9 \overset{\cdot\cdot}{As}$ nach Plattner) verwandeln. Manche Arsenikmetalle verwandeln sich jedoch beim Rösten hauptsächlich in Oxyde, denen nur wenig arseniksaure Salze beigemengt sind (Arsenikeisen).

Wenn arsenikhaltige Substanzen Silber enthalten, so wird ein Theil des Silbers oxydirt und in arseniksaures Silberoxyd verwandelt. Diese für die Praxis sehr wichtige Erscheinung, auf welche Plattner zuerst aufmerksam gemacht hat, tritt beim Rösten silberhaltiger Nickel- und Kobalterze oder silberhaltiger Blei- und Kobaltspeisen ein, und es findet dabei ausserdem eine Ver-

flüchtigung von Silber mit den Dämpfen der arsenigen Säure statt, die theils ein mechanisches Fortführen, theils eine wirkliche Verflüchtigung zu sein scheint. Daher kommt es, dass das Giftmehl (arsenige Säure) der Condensationsräume (Giftfänge) bei solchen Röstprozessen, besonders in der Nähe der Oefen, silberhaltig ist.

Plattner untersuchte das Giftmehl, welches sich beim Rösten silberhaltigen Speiskobalts von Annaberg bildet, welches im Ctr. 16—18 Pfundtheile Silber enthält (0,0016—0,0018 pCt.), und fand den Silbergehalt bei folgenden Entfernungen der Proben vom Röstofen

2 Fuss	= 1,75 Pfundtheile	im	Ctr.	
12 „	= 0,75 „	„	„	
36 „	= 0,45 „	„	„	
66 „	= 0,35 „	„	„	
98 „	= 0,25 „	„	„	
128 „	= Spuren.			

Viel sparsamer ist das Antimon in Röstbeschickungen enthalten, allein auch seine Gegenwart ist hier von Bedeutung. Während es an und für sich (z. B. als Schwefelantimon) nur in antimonige Säure, höchstens in die Verbindung dieser und der Antimonsäure verwandelt wird, liefern Schwefelmetalle, welche Schwefelantimon enthalten, beim Rösten antimonsaure Salze; bei Gegenwart von Silber entsteht antimonsaures Silberoxyd. Erhitzt man metallisches Silber mit antimoniger Säure bei Luftzutritt, so entsteht gleichfalls jenes Salz, welches die Ursache von Silberverlusten wird, weil es sich durch Schwefelsäure so wenig wie durch eine Auflösung von Chlormetallen zersetzen lässt.

1. Das Rösten in Haufen.

Es erfolgt entweder im Freien, oder unter bedeckten, von den Seiten aber offenen Schuppen, oder in eigenen Röststätten, sogenannten Stadeln, welche auf drei Seiten von niedrigen Mauern umgeben sind. In allen Fällen kommt das zu röstende Material auf eine Unterlage von Brennstoff (Röstbette) zu liegen, wozu Holz, Holzkohlen oder Steinkohlen dienen. Auf diese stürzt man die zu röstende Substanz, entzündet jene, und überlässt das Ganze längere Zeit sich selbst, bis die Masse nach vollendeter Verbrennung sich wieder abgekühlt hat. Die durch die Oxydation entwickelte Wärme ersetzt hierbei einen Theil Brennmaterial.

Diese Art des Röstens ist an und für sich die unvollkommenste. Eine Leitung und Regulirung des Feuers ist kaum möglich; starker Luftzug richtet dasselbe oft vorzugsweise nach einer

Seite. Da das Röstgut nicht als Pulver angewandt werden kann, sondern in Gestalt grösserer oder kleinerer Stücke, so werden einerseits die dem Röstbette zunächstliegenden Parthien stärker erhitzt, als die oberen, die im Innern des Haufens stärker als die an der Oberfläche; ferner wird das Aeussere eines jeden einzelnen Stückes vollkommener oxydirt werden als der Kern, welcher oft ganz unverändert bleibt. Da, wo die Hitze zu stark ist, kann Schmelzung eintreten, welche das Rösten sehr verzögert. Aus diesem Grunde muss in der Regel der Rost gewendet, d. h. auf ein neues Röstbette aufgestürzt und nochmals geröstet werden, wobei man Sorge trägt, die beim ersten Rösten am wenigsten veränderten Parthien nun nach unten und in die Mitte zu bringen. Dieses Wenden des Rostes wird selbst noch öfter wiederholt (der Rost erhält 2, 3, 4 Feuer).

Trotz aller Mängel ist aber diese Röstmethode dennoch durch keine andere zu ersetzen; denn sie ist höchst einfach, billig und für Erze und Hüttenprodukte, die wegen des Verschmelzens in Schachtöfen nicht gut in Pulverform (als Schlich) angewandt werden können, selbst unentbehrlich.

Die Nothwendigkeit, Erze und Hüttenprodukte bei diesem Rösten in Form von Bruchstücken anzuwenden, hat zur Folge, dass die Veränderungen in ihrem Fortschreiten von aussen nach innen und die intermediären Produkte sehr gut zu verfolgen sind. Denn die Oxydation fängt an der Oberfläche an, welche porös, aufgelockert wird, Risse bekommt und so ein allmäliges Eindringen des Sauerstoffs begünstigt. Die früher vorausgesetzte Aufnahme des Sauerstoffs von aussen und Abgabe nach innen, eine Art Wanderung, ist ganz unwissenschaftlich und schon deshalb nicht begründet, weil nicht alle Schwefelmetalle von Metalloxyden zersetzt werden (Zink).

Je schwefelreicher das Röstgut, um so grösser können dessen Bruchstücke sein, namentlich im unteren Theile des Rösthaufens (Schwefelkiesreiche Erze). Aber selbst solches Röstgut, welches, wie die Steine, nur niedere Schwefelungsstufen enthält, wird in Stücken von mindestens 30 bis 40 Kubikzoll angewandt.

2. Das Rösten in Flammöfen.

Ein Flammofen besteht aus einem Heerde, einem seitlichen Feuerraum (Rost, Aschenfall), einer beide trennenden niedrigen Mauer (Feuerbrücke), und einem Heerd und Feuerraum überspannenden Gewölbe, wozu meistentheils noch zur Ableitung der heissen Gase und zur Hervorbringung des erforderlichen Luftzugs

Fuchs und Esse kommen. Die zum Rösten dienenden Flammöfen haben oft zwei übereinander liegende Heerde, von denen der obere zum Roh-, der untere zum Gaarrösten dient.

Der Flammofen gehört zu den wichtigsten Apparaten des Metallurgen, da er eine mehrseitige Benutzung, sowohl Oxydation als Reduktion gestattet.

Das Wesentliche aller Flammöfen liegt darin, dass in ihnen das auf dem Heerd befindliche Material mit dem Brennstoff nicht in unmittelbare Berührung kommt, sondern nur durch die Flamme, d. h. durch die bei der Verbrennung von jenem erzeugten glühenden Gase erhitzt wird.

Die zu röstende Substanz muss sich im pulverigen Zustande (als Schlich oder Granalien) befinden. Sie wird auf dem Heerde gleichförmig ausgebreitet, und unter fleissigem Wenden erhitzt, wobei das Feuer durch Schieber in der Fuchsöffnung oder auf andere Art regulirt wird. Grosse Sorgfalt ist darauf zu verwenden, dass die Masse nirgends sintert oder gar schmilzt, was sowohl das Rösten verhindert, als auch eine Verschlackung von Metall zur Folge haben kann. Die schon erwähnten zwei Perioden des Röstens treten hier am deutlichsten hervor, und man bezeichnet die erste als Rohrösten (Vorrösten, Abschwefeln); die zweite, welche stärkeres Feuer verlangt, als Gaarrösten (Gutrösten). Das Rösten erfolgt daher im Flammofen in einer einzigen Operation, und wird als vollendet angesehen, wenn die Entwicklung von schwefliger Säure aufhört, obwohl eigentlich nur in gewissen Fällen (z. B. zum Zweck der Amalgamation) eine vollständige Entfernung des Schwefels bezweckt wird.

Die grossen Vortheile des Flammofens liegen in der Gleichförmigkeit und Vollständigkeit des Prozesses, und der Kürze der Zeit, innerhalb deren die Röstung geschieht, wogegen die Kostspieligkeit der Anlage, grösserer Brennstoffverbrauch und Beaufsichtigung durch ein eigenes Arbeiterpersonal jene Vortheile oft überwiegen.

Der Flammofen, welcher zum Rösten von Arsenikerzen dient, hat eine andere Einrichtung. Es ist ein sogenannter Muffelofen, d. h. ein Flammofen, der einen muffelartigen Raum umschliesst, in welchem die Erze liegen, so dass die Flamme jenen von aussen erhitzt, und die Dämpfe der arsenigen Säure getrennt von den Ofengasen in besondere Condensationskammern gelangen.

Der Schmelzprozess.

Dem früher Gesagten (S. 23) zufolge bezweckt der **Schmelzprozess** im Gegensatz zum Röstprozess eine **Reduktion**. Indessen darf dies nicht unbedingt für jede Art von Schmelzung behauptet werden, obwohl in allen Fällen diejenige Operation, wodurch das regulinische Metall erhalten wird, eine **reducirende** Schmelzung ist. Denn wenn z. B. bei der Roharbeit kiesige Kupfererze verschmolzen werden, und das Produkt, der **Rohstein**, eine Verbindung von Schwefelmetallen ist, die man als ein Zwischenprodukt betrachten muss, aus welchem erst später das Metall gewonnen wird, so ist der Zweck eines solchen Schmelzprozesses vorzüglich auf die Aussonderung oder Bildung von Schwefelmetall gerichtet. Oder wenn schon reducirte Metalle einer Schmelzung unterworfen werden (Frischprozess beim Eisen, Abtreiben des Bleies vom Silber; Gaarmachen und Verblasen des Kupfers), so ist der Zweck der Schmelzung sogar eine **Oxydation**, nämlich der Begleiter des auszubringenden Metalls. Da indessen die grosse Mehrzahl der Schmelzprozesse den Charakter der Reduktion an sich trägt, so wird es hier, wo nur die allgemeinen Verhältnisse hervorzuheben sind, auch erlaubt sein, die reducirenden Schmelzungen als Grundlage aller anderen anzusehen.

Der Schmelzprozess erfolgt theils in Schacht- theils in Flammöfen. In jenen kommt das Schmelzgut mit dem Brennmaterial in direkte Berührung, in diesen wird es nur von den bei der Verbrennung entstehenden glühenden Gasen (der Flamme) getroffen.

Wenn aus einem Metalloxyd durch eine reducirende Schmelzung bei Gegenwart von Kohle regulinisches Metall dargestellt werden soll, so kann dies im Grossen fast nie ohne Zusatz gewisser Stoffe geschehen, welche man **Zuschläge** nennt. Die **Beschickung**, d. h. das Gemenge von der zu verschmelzenden Substanz mit jenen Zuschlägen, wird der Schmelzung unterworfen.

Auch ist niemals das Metall das einzige Produkt der Schmelzung, sondern es bedingen die Zuschläge die gleichzeitige Bildung eines Nebenprodukts, **der Schlacke**. Ausser Metall und Schlacke erfolgen häufig noch ein oder mehrere Zwischenprodukte (Stein, Speise), welche für sich zu Gute gemacht werden müssen.

Selbst wenn das Erz, was im Grossen niemals der Fall ist, reines Metalloxyd wäre, würde ein Schmelzen desselben mit Kohle unstatthaft sein, weil das reducirte Metall sich durch die Wirkung der Gebläseluft (des Windes) zum grossen Theil wieder oxy-

diren würde, ehe man im Stande wäre, es aus dem Schmelzraum zu entfernen. Die Schlacke aber, welche specifisch leichter als das Metall ist, bildet eine Decke über demselben, und schützt es auf diese Art vor neuer Oxydation.

Noch wichtiger sind die Zuschläge dadurch, dass sie das Schmelzen überhaupt befördern, d. h. als Flussmittel wirken, und in Folge ihrer chemischen Einwirkung die mit dem zu reducirenden Metalloxyde verbundenen oder gemengten Stoffe davon trennen, d. h. als Scheidungsmittel dienen. Diese letztere Seite ihrer Wirksamkeit kommt hier ganz besonders in Betracht.

Die Erze enthalten, wie schon erwähnt wurde, die Metalloxyde stets gemengt mit anderen Oxyden, welche, wie z. B. die Erden, basischer, oder wie die Kieselsäure, saurer Natur sind. Würden sich auch diese Oxyde gleichzeitig mit dem Metalloxyd durch die Kohle reduciren, so würde man statt des Metalls eine Legirung desselben mit Calcium, Aluminium, Kiesel u. s. w. erhalten.

Dies ist aber nicht der Fall; nur das Metalloxyd wird reducirt, während bei derselben Temperatur die Kieselsäure mit den Erden sich zu einem schmelzbaren Silikat verbindet, welches die Schlacke darstellt.

Zuweilen bedarf es keiner besonderen Zuschläge; wenn man nämlich Erze von verschiedener Beschaffenheit mengt (gattirt), deren Nebenbestandtheile die zur Schlackenbildung nöthigen Substanzen enthalten (kalkige und quarzige Eisensteine).

Welche Substanzen bei einem Schmelzprozess als Zuschläge anzuwenden seien, hängt von der chemischen Natur des zu Verschmelzenden ab, und da jede Schlacke im Wesentlichen eine Verbindung von Kieselsäure mit Erden ist, so folgt hieraus, dass z. B. für quarzige Erze basische Zuschläge (Erden, Kalkstein), für Kalk und Thon enthaltende aber kieselsäurehaltige Zuschläge (Quarz oder an Kieselsäure reiche Stoffe) gewählt werden müssen.

Folgende Substanzen sind die gewöhnlichsten Zuschläge überhaupt:

1. Quarz, Sand, quarzreiche Gesteine überhaupt. Sie wirken durch ihren Gehalt an Kieselsäure.

2. Kalkstein, kohlensaurer Kalk, und Dolomit (Bitterkalk), kohlensaure Kalk-Magnesia.

3. Flussspath, Fluorcalcium.

Diese letzteren Substanzen wirken in entgegengesetztem Sinn,

d. h. als basische Zuschläge, indem sie Kieselsäure aufnehmen. Der Flusspath ist zugleich ein ausgezeichnetes Flussmittel.

4. Schlacken. Wenn man Schlacken früherer Arbeiten bei Schmelzprozessen zuschlägt, so kann zwar bisweilen die Gewinnung eines darin befindlichen Rückhalts an Metall bezweckt werden. Gewöhnlich aber dienen sie als Flussmittel, und wirken in Folge ihres Gehalts an Säure oder Basis. Danach bestimmt sich ihre Wahl. Soll Kieselsäure abgeschieden werden, so bedarf man basischer Schlacken, d. h. solcher, die reich an Basen (Erden) sind; enthält dagegen die zu schmelzende Substanz vorherrschend Basen, so schlägt man Schlacken zu, die auf höherer Sättigungsstufe stehen, d. h. reicher an Kieselsäure sind.

Ausser den genannten Zuschlägen dienen für gewisse Fälle noch einige andere Substanzen, jedoch immer nur für ganz bestimmte Zwecke.

Schwefelkies wird bei der Roharbeit oder dem Verschmelzen silber- und goldarmer Erze zugesetzt, um das Schwefelsilber im Schwefeleisen zu concentriren, und heisst in diesem Fall Zuschlagkies.

Bleioxyd als Glätte, und solche Nebenprodukte, welche reich daran sind (Heerd, Geschur, Gekrätz, Ofenbrüche), werden unter der Bezeichnung von bleiischen Vorschlägen bei der Bleiarbeit benutzt, um Schwefelblei zu zersetzen und metallisches (silberhaltiges) Blei zu bilden.

Eisen dient bei der Niederschlagsarbeit zur Zerlegung des Bleiglanzes.

Eisenoxyd (Roth- oder Magneteisenstein) wird beim Verschmelzen gerösteter Bleisteine (Rohsteine) bisweilen zugeschlagen. Auch beim Frischen des Eisens dient es zur Beschleunigung der Gaare.

Braunstein findet bei demselben Prozess und überhaupt als Flussmittel zuweilen Anwendung.

Die Schlacken.

Die Schlacken sind Verbindungen der Kieselsäure mit Erden, insbesondere Kalk, Magnesia, Thonerde, oder auch gewissen Metalloxyden, wie Eisenoxydul und Manganoxydul. Seltener und nur untergeordnet enthalten sie Alkalien, Baryt, Zinkoxyd, Kupferoxyd (und Oxydul) und Bleioxyd. Kleine Mengen von Fluor- und Schwefelverbindungen, von phosphorsauren und schwefelsauren Salzen trifft man zuweilen darin an, und als Folge unvollständiger Absonderung bei schnellem Erstarren Körner des redu-

cirten Metalls oder des gleichzeitig gefallenen Steins (Schwefelmetalls).

Die Schlacken gehören, gleich der zahlreichen Klasse der Silikate unter den Mineralien, in chemischer Beziehung zu der grossen Abtheilung der Sauerstoffsalze. Die Kieselsäure ist eine Verbindung von Kiesel (Silicium) und Sauerstoff, 53,3 pCt. des letzteren enthaltend, und wird als eine Verbindung von 1 At. Radikal und 2 At. Sauerstoff, $\ddot{Si}$, betrachtet. Wegen ihrer Feuerbeständigkeit wirkt sie auf trocknem Wege wie eine starke Säure, welche in höherer Temperatur alle flüchtigen Säuren aus ihren Verbindungen mit Basen austreibt. Gleich den meisten Säuren kann sie sich mit den Basen in mehrfachen Verhältnissen verbinden, von welchen diejenige Sättigungsstufe als die einfache (normale) betrachtet wird, in welcher der Sauerstoff der Kieselsäure zweimal so gross als der der Basis ist. Ist die Basis ein Monoxyd ($\dot{R}$), so besteht folglich ein einfach kieselsaures Salz aus 1 At. Basis und 1 At. Säure, $\dot{R}\ddot{Si}$; ist aber die Basis ein Sesquioxyd ($\dddot{R}$), so enthält das einfach kieselsaure Salz derselben gegen 1 At. Basis 3 At. Säure, $\dddot{R}\ddot{Si}^3$. Sehr häufig bezeichnet man die einfach kieselsauren Salze ihres Sauerstoffverhältnisses wegen als Bisilikate. Sie sind unter den natürlichen und künstlichen Silikaten sehr zahlreich.

Da nach dem Gesetz der vielfachen Verhältnisse (multiplen Proportionen) die Verbindung zweier Körper in mehren Verhältnissen so erfolgt, dass 1 Aeq. des einen sich mit 1, 2, 3 . . . n Aeq. des anderen verbindet, so gilt dies auch für die Verbindungen der Kieselsäure mit den Basen, unter welchen folgende die wichtigsten sind:

Sauerstoff von Basis : Säure		
1 : 4	$= \dot{R}\ddot{Si}^2$	= Zweifach kieselsaure Salze (Quadrisilikate)
1 : 3	$= \dot{R}^2\ddot{Si}^3$	= Anderthalbfach kieselsaure Salze (Trisilikate)
1 : 2	$= \dot{R}\ddot{Si}$	= Einfach kieselsaure Salze (Bisilikate)
1 : 1	$= \dot{R}^2\ddot{Si}$	= Halbkieselsaure Salze (Singulosilikate).

Ist die Basis ein Sesquioxyd, so sind die Formeln dieser vier Sättigungsstufen:

$$\dddot{R}\ddot{Si}^6;\ \dddot{R}^2\ddot{Si}^9;\ \dddot{R}\ddot{Si}^3;\ \dddot{R}^2\ddot{Si}^3.$$

Man bezeichnet also eine jede Sättigungsstufe nach der Menge

von Säure, die sie enthält, wobei man von der einfachen (normalen) ausgeht, und die darin enthaltenen Mengen der Säure und der Basis als die Einheiten betrachtet. Denn die angeführten Formeln könnte man auch schreiben:

		Menge der Säure:
$\dot{R}\dddot{Si}^2$	$= \dddot{R}\dddot{Si}^6$	2
$\dot{R}\dddot{Si}^{1\frac{1}{2}}$	$= \dddot{R}\dddot{Si}^{4\frac{1}{2}}$	$1\frac{1}{2}$
$\dot{R}\dddot{Si}$	$= \dddot{R}\dddot{Si}^3$	1
$\dot{R}\dddot{Si}^{\frac{1}{2}}$	$= \dddot{R}\dddot{Si}^{1\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{2}$

Unter den Schlacken findet sich indessen die oberste Sättigungsstufe nicht vor, und wir führen sie hier blos deshalb an, weil die folgende, die der Trisilikate, vielleicht keine selbstständige ist, sondern eine Verbindung von einfach und zweifach kieselsaurem Salz darstellt:

$$\dot{R}^2\dddot{Si}^3 = \dot{R}\dddot{Si}^2 + \dot{R}\dddot{Si}$$

$$\dddot{R}^2\dddot{Si}^9 = \dddot{R}\dddot{Si}^6 + \dddot{R}\dddot{Si}^3.$$

Ob basischere Schlacken, z. B. Viertelsilikate, $\dot{R}^4\dddot{Si}$, vorkommen, wie Einige glauben, ist mit Rücksicht auf das Folgende sehr zweifelhaft.

Wir haben die Schlacken als Silikate bezeichnet und damit ausgesprochen, dass die Basen sich in chemischer Verbindung mit der Säure befinden. Nichts destoweniger giebt es einzelne Schlacken, welche zusammengeschmolzene Gemenge von Silikaten und schmelzbaren Metalloxyden sind, und welche sehr mit Unrecht von Einigen als basische Silikate betrachtet werden. Hierher gehören z. B. die beim Frischen und Puddeln des Eisens zuletzt entstehenden Gaarschlacken, Gemenge von halbkieselsaurem Eisenoxydul (Singulosilikat), $\dot{Fe}^2\dddot{Si}$, mit Eisenoxydoxydul, in welchen die Menge des letzteren um so grösser ist, je später sie sich bilden. Ferner die beim Gaarmachen des Kupfers fallenden Gaarschlacken, in welchen man ein Gemenge von Silikaten mit einem geschmolzenen Oxydgemisch (Kupferoxydul, Bleioxyd etc.) zu sehen hat.

Dass nicht alle Bestandtheile einer Schlacke ursprünglich darin vorhanden sind; dass eine Schlacke nach ihrer Bildung eine chemische Veränderung erleiden kann, lehren die Frisch- und Puddelschlacken des Eisens, welche, braun gefärbt, in der Form des Olivins krystallisiren, und reines Eisenoxydul-Singulosilikat, $\dot{Fe}^2\dddot{Si}$, sind. Sehr bald nach ihrer Bildung wird aber durch Oxydation ein Theil des Eisenoxyduls in Oxyd verwandelt, die

Schlacke nimmt eine schwarze Farbe an, krystallisirt jedoch, wie wenn sie oxydfrei wäre, und muss nun als eine theilweise Pseudomorphose betrachtet werden, in welcher das Eisenoxydoxydul ein sekundärer Bestandtheil ist.

Unter den Sesquioxyden ist allein die Thonerde ein ursprünglicher Bestandtheil vieler Schlacken. Dass sie, der Kieselsäure gegenüber, als Basis auftritt, lehren nicht nur viele einfache und Doppelsilikate des Mineralreichs, sondern auch manche Schlacken. (S. weiterhin Humboldtilithschlacke.) Man hat aber in der Mineralogie die Hypothese Bonsdorf's angenommen, dass ein Silikat mit einem analog zusammengesetzten Aluminat isomorph sei, wie z. B. in Augiten und Hornblenden Bisilikat und Bialuminat, $\dot{R}\ddot{Si}$ und $\dot{R}^3\dddot{Al}^2$, obwohl eine solche Isomorphie thatsächlich nicht nachgewiesen ist. Da nun auch Schlacken von Augitform vorkommen, so betrachtet man auch bei ihnen die Thonerde als einen elektronegativen Bestandtheil, um so mehr, als ihre Menge schwankend und öfters nur gering ist.

Hieraus folgt aber offenbar eine Unsicherheit in der Art, wie man thonerdehaltige Schlacken berechnen soll, wenn sie, wie gewöhnlich, nicht krystallisirt sind. Da man bei solchen Rechnungen am besten den Sauerstoff der Basen und der Säure mit einander vergleicht, so würde man die Thonerde entweder jenen oder dieser hinzurechnen müssen. Ist ihre Menge gering, so hat dies auf das Resultat, welches ja nur einen technischen oder praktischen Werth haben kann, geringen Einfluss. Grössere Mengen Thonerde betrachtet man wohl immer am besten als Basis.

Aus dem Gesagten folgt, dass auch unter den Schlacken zwei Arten von Silikaten vorkommen, nämlich einfache und Doppelsilikate. Einfache Silikate enthalten nur Monoxyde als Basen (Kalk, Magnesia, Eisen- oder Manganoxydul etc.) und sind als isomorphe Mischungen der Silikate dieser Basen zu betrachten; die darin zuweilen vorkommende Thonerde ist gleich der Kieselsäure mit diesen Basen verbunden. Doppelsilikate sind Verbindungen von Monoxydsilikaten mit Thonerdesilikat.

Eine jede Schlacke ist ein Silikat, d. h. eine chemische Verbindung von Kieselsäure mit einer oder mehren Basen. Schon im Vorhergehenden wurde bemerkt, dass ein Ueberschuss von Basen nur als beigemengt zu betrachten, die Menge desselben daher auch sehr unbestimmt und ganz unbegrenzt sei. Letzteres ist freilich nur dann richtig, wenn diese Basen (Eisenoxydoxydul, Bleioxyd, Kupferoxydul) schmelzbar sind. Unschmelzbare, wie

Kalk, vertheilen sich nicht gleichmässig in der Schlacke, hindern überhaupt deren Schmelzbarkeit. Dasselbe gilt von einem Uebermass der Kieselsäure, welche man unverbunden, als Quarzbrocken, in manchen Schlacken findet, die zu wenig Basen enthalten oder nicht die zur Auflösung des Quarzes nothwendige Temperatur erlangten.

Das äussere Ansehen der Schlacken ist sehr manchfaltig, sowohl der Struktur als Farbe nach. Was zuvörderst die Farbe betrifft, so sind graue, blaue, braune und schwarze (d. h. intensiv gefärbte) Schlacken am häufigsten. Diese Färbungen rühren von Kohlentheilchen, von Schwefelmetallen, von Metalloxyden her, da die reinen Silikate der Alkalien und der Erden (das weisse Glas) farblos und durchsichtig oder weiss sind. Eisenreiche Schlacken sind stets schwarz, kupferoxydulreiche braun oder roth, manganoxydulreiche grün. Nicht selten beobachtet man sehr schön blaugefärbte Schlacken (Hohofenschlacken, Kupferrohschlacken), welche nicht, wie das bekannte blaue Glas, die Smalte, ihre Farbe einem Gehalt an Kobaltoxyd verdanken. Kersten glaubte, auf gewisse Versuche gestützt, dass Titanoxyd oder Vanadin die Ursache ihrer Farbe wäre; Andere sehen darin die im Ultramarin enthaltene Verbindung. Allein es ist aus den Erfahrungen bei der Glasfabrikation und durch Versuche von Fournet bekannt, dass grüne Gläser beim Entglasen schön blau werden, und es scheint, dass die Farbe der Gläser und Schlacken je nach ihrer Molekularanordnung sehr verschieden sein könne.

Viel wichtiger ist die Struktur der Schlacken. Gewöhnlich unterscheidet man glasige, steinige und krystallinische Schlacken, in wissenschaftlicher Hinsicht kann man aber nur von glasigen oder amorphen und von krystallisirten Schlacken reden. Glasige Schlacken haben alle Eigenthümlichkeiten, welche den amorphen Zustand der gewöhnlichen Gläser und vieler anderen Körper bezeichnen: durchaus gleichförmiges Verhalten der Masse in Bezug auf Cohäsion, muschligen Bruch, einfache Lichtbrechung u.s.w. Krystallisirte Schlacken erscheinen aber nur unter günstigen Umständen in ausgebildeten Krystallen, gewöhnlich als blättrige, körnige, strahlige, faserige Aggregate. Die sogenannten steinigen Schlacken sind entweder undurchsichtige amorphe oder dichte krystallinische Schlacken.

Wir kennen viele Körper, einfache und zusammengesetzte, im amorphen und im krystallisirten Zustande. Die Kieselsäure selbst, und die Silikate liefern hierfür die besten Belege. Die

krystallisirte Kieselsäure wird durch heftiges Glühen oder Schmelzen amorph; geschmolzene Silikate erscheinen nach schnellem Abkühlen amorph, nach langsamem krystallinisch; werden amorphe Silikate längere Zeit einer nicht bis zum Schmelzen gehenden Glühhitze ausgesetzt und langsam abgekühlt, so werden sie gleichfalls krystallinisch. Diese Erscheinungen sind zuerst am gewöhnlichen Glase beobachtet worden, welches hauptsächlich aus einem Kalk-Natronsilikat besteht, und treten bei ihm um so leichter ein, je reicher es an Kalk ist, da die reinen Kali- und Natronsilikate, wie es scheint, immer amorphe Massen bilden. Man nennt den Uebergang, welcher die Glasmasse für die Anwendung unbrauchbar macht, Entglasung; dabei treten in der erkalteten Glasmasse entweder einzelne Krystalle auf, oder die ganze Masse wird krystallinisch, und folglich weiss, undurchsichtig. Dasselbe erfolgt, wenn man nach Reaumur's Vorgang Glasgefässe in einer Umhüllung von Sand oder Asche längere Zeit glüht und darin langsam abkühlen lässt (Reaumur'sches Porzellan).

Genau ebenso verhalten sich die Schlacken. Da sie ausserhalb der Oefen in der Regel schnell abkühlen, so sind sie gewöhnlich glasig, d. h. amorph; finden sie aber Gelegenheit, zufällig langsam zu erkalten, so werden sie ganz oder theilweise krystallinisch, zeigen selbst deutliche Krystallbildung. Deshalb findet man so oft Hohofenschlacken, welche gleich dem halbentglas'ten Glase in einer glasigen Grundmasse porphyrartige Krystalleinschlüsse zeigen, oder welche zum Theil glasig, zum Theil krystallinisch sind, oder welche endlich krystallinisch sind, und nur hie und da einzelne glasige Stellen zeigen. Glüht man glasige Schlacken, ohne sie zu schmelzen, so werden sie steinig, d. h. krystallinisch.

Bei dem Uebergange einer Schlacke aus dem amorphen Zustande in den krystallisirten ändert sich die Farbe. Dunkelgelbbraune glasige Hohofenschlacken geben gelbe, grüne, blaugrüne oder braune Krystalle. Blaue glasige Schlacken verwandeln sich in graue krystallinische grossblättrige oder strahlige Massen. Auch das specifische Gewicht wird ein anderes, wiewohl es noch an Beobachtungen hierüber fehlt, welche bei sich ähnlich verhaltenden natürlichen Silikaten (Granat, Vesuvian, Axinit, Epidot) mehrfach angestellt sind. (S. Eisenhohofenschlacken.)

Eine amorphe (glasige oder steinige) Schlacke kann aber auch ein Gemenge von Silikaten sein; eine krystallisirte ist dies niemals. Wenn in einer glasigen Grundmasse Krystalle ausgeschie-

den sind, so können beide Theile eine und dieselbe Verbindung sein, wie ich bei Eisenhohofenschlacken gefunden habe; oder die Krystalle können eine bestimmte Verbindung sein, die sich aus dem amorphen Gemenge der Grundmasse ausgeschieden hat.*) Dass eine nicht krystallisirte Schlacke keine bestimmte Verbindung, sondern ein Gemenge sei, lässt sich nur daraus schliessen, dass ihre Zusammensetzung dem Gesetz der Aequivalente nicht entspricht, oder dass zwischen dem Sauerstoff der Basen und der Kieselsäure kein bestimmtes und einfaches Verhältniss herrscht. Streng genommen, ist das zwar kein sicheres Merkmal, weil unter den natürlichen Silikaten nicht wenige vorkommen, deren stöchiometrische Verhältnisse complicirt, die aber unbezweifelt wahre chemische Verbindungen sind. So ist z. B. im Labrador der Sauerstoff der Basen und der Kieselsäure = 1 : 1⅓; die Sättigungsstufen des Labradors liegen mithin zwischen Singulo- und Bisilikaten, d. h. sie sind Verbindungen beider in dem Verhältniss $2\dot{R}\dddot{Si} + \ddot{R}^2\dddot{Si}$ und $2\dot{R}\dddot{Si}^3 + \ddot{R}^2\dddot{Si}^3$. Es könnte also wohl sein, dass Schlacken, aus deren Analyse kein einfaches Sauerstoffverhältniss, sondern ein intermediäres sich ergiebt, dennoch bestimmte Verbindungen wären.

Für die Praxis genügt, die Schlacken dieser Art als intermediäre oder nach der nächsten Sättigungsstufe zu bezeichnen.

Krystallisirte Schlacken haben ein vielseitiges Interesse, obwohl die Krystalle selten so scharf ausgebildet sind, dass sie genau gemessen werden könnten. Trotzdem ist es durch die Untersuchungen von Hausmann, Sefström, Mitscherlich, Percy u. A. erwiesen, dass die krystallisirten Schlacken in Form und Zusammensetzung mit gewissen Mineralien übereinstimmen, deren Bildung dadurch erläutert wird. Olivin, Augit, Humboldtilith und Gehlenit kommen hiernach als Schlacken verschiedener Hüttenprozesse vor, d. h. Singulo- und Bisilikate als einfache und Doppelsilikate. Andere Verbindungen sind noch problematisch.

A. Singulosilikate.

1. Einfache. $\dot{R}^2\dddot{Si}$.

Fayalith- oder Olivinschlacke.

Bekanntlich umfasst die Gruppe des Olivins im Mineralreich eine Anzahl isomorpher zweigliedriger Singulosilikate, und zwar als Grundverbindungen:

*) Diese Annahme wird häufig gemacht, ermangelt jedoch des Beweises.

$\dot{\mathrm{Fe}}^2\ddot{\mathrm{Si}}$ = Fayalith

$\dot{\mathrm{Mg}}^2\ddot{\mathrm{Si}}$ = Forsterit

und als isomorphe Mischungen:

$\dot{\mathrm{Ca}}^2\ddot{\mathrm{Si}} + \dot{\mathrm{Mg}}^2\ddot{\mathrm{Si}}$ = Monticellit (Batrachit)

$m\dot{\mathrm{Fe}}^2\ddot{\mathrm{Si}} + n\dot{\mathrm{Mg}}^2\ddot{\mathrm{Si}}$ = Chrysolith (Olivin, Hyalosiderit)

$(\dot{\mathrm{Fe}}, \dot{\mathrm{Mn}}, \dot{\mathrm{Ca}}, \dot{\mathrm{Mg}})^2\ddot{\mathrm{Si}}$ = Eulysit-Olivin.

$(\dot{\mathrm{Mn}}, \dot{\mathrm{Zn}}, \dot{\mathrm{Mg}}, \dot{\mathrm{Fe}})^2\ddot{\mathrm{Si}}$ = Tephroit.

Unter den Schlacken findet sich krystallisirt nur der **Fayalith**, das Eisenoxydulsingulosilikat. Es bildet sich beim Frischen, Puddeln und Feinen des Roheisens, beim Schweissen von Stabeisen, beim Frischen, Puddeln und Schweissen von Rohstahl, daher Frisch-Puddel-Stahlschlacke. Ferner bei der Roharbeit (dem Suluschmelzen) von Kupfererzen und beim Schwarzkupferschmelzen, gleichwie bei Bleischmelzprozessen. Viele nicht krystallisirte Singulosilikatschlacken der Blei- und Kupferöfen, die reich an Eisenoxydul sind, möchten hierher gehören.

II. Doppelsilikate.

Humboldtilithschlacke.

Unter den Mineralien giebt es eine grosse Gruppe von viergliedrigen Singulo-Doppelsilikaten, deren Glieder isomorph sind, obwohl sie sich durch das Sauerstoffverhältniss zwischen den Monoxyden und Sesquioxyden unterscheiden. Sie können daher im Allgemeinen nur als

$$m\dot{R}^2\ddot{Si} + n\ddot{\bar{R}}^2\ddot{Si}^3$$

bezeichnet werden.

Sauerstoff von $\dot{R}:\ddot{\bar{R}}$		$\dot{R}$	$\ddot{\bar{R}}$
2 : 1	= Humboldtilith	Ca, Mg, Na	Al, Fe
3 : 2	= Vesuvian	Ca, Mg	
1 : 1	= Sarkolith	Ca	Al
1 : 2	= Mejonit	Ca	Al
1 : 3	= Skapolith z. Th.	Ca	Al

Von diesen Verbindungen kommt die erste, der **Humboldtilith**, unter den Schlacken vor. Die **Humboldtilithschlakken** sind folglich

$$6\dot{R}^2\ddot{Si} + \ddot{\bar{R}}^2\ddot{Si}^3.$$

Sie finden sich insbesondere unter den Eisenhohofenschlacken (s. diese).

B. Bisilikate.

Einfache. $\dot{R}\ddot{S}i$.

Augitschlacke.

Die Hauptgruppe der natürlichen Bisilikate ist die grosse Augitgruppe, deren Glieder theils dem Typus Augit, theils dem Typus Hornblende angehören, und neben wenigen Grundverbindungen zahlreiche isomorphe Mischungen darstellen. An den krystallisirten Bisilikatschlacken beobachtet man vorzüglich die Augitform, seltener die Hornblendeform. Es gehören hierher viele krystallisirte Hohofenschlacken, in welchen $\dot{C}a\ddot{S}i$ und $\dot{M}n\ddot{S}i$ vorherrschen, aber auch Kupferrohschlacken und Feineisenschlakken, in welchen $\dot{F}e\ddot{S}i$ überwiegt. (S. den speciellen Theil.)

Schmelzbarkeit der Schlacken.

Um den Metallgehalt der Beschickung in geschmolzener zusammenhängender Form als Metall (Blei, Kupfer, Zinn) oder als Kohlenmetall (Roheisen) oder als Schwefelmetall (Bleistein, Kupferstein) vollständig zu gewinnen, müssen die übrigen Substanzen durch die im Ofen hervorgebrachte hohe Temperatur zur Schlacke zusammenschmelzen. Daraus folgt, dass das Verhältniss der Kieselsäure zu den vorhandenen Basen ein passendes sein müsse, um schmelzbare Silikate zu liefern. Die Schmelzbarkeit der Silikate hängt aber ab;

1. von der Natur der Basen;
2. von der Sättigungsstufe, d. h. dem Verhältniss der Basen zur Kieselsäure.

Die zahlreichen Versuche von Achard, Lampadius, Collet-Descotils, Berthier, Sefström, Plattner, Percy u. A. beziehen sich theils auf künstliche Mischungen bestimmter Art, theils auf den Grad der Schmelzbarkeit gewisser bekannter Schlakken. Wir wollen die wichtigsten Resultate dieser Versuche hier zusammenstellen.

Kalksilikate.

Das Trisilikat $\dot{C}a^2\ddot{S}i^3$ schmilzt in der Weissglühhitze (2100° nach Plattner) zu einer glasigen und krystallinischen Masse. Spec. Gew. = 2,74, Sefström. Das Bisilikat $\dot{C}a\ddot{S}i$ schmilzt gleichfalls, jedoch etwas minder leicht (bei 2150° nach Plattner) in ähnlicher Weise. Spec. Gew. = 2,86, Sefström, gleich dem natürlichen, dem Wollastonit. Das Singulosilikat und noch basischere Mischungen sind unschmelzbar, oder sintern kaum ein wenig zusammen.

Magnesiasilikate.

Sie sind strengflüssiger. Nach Berthier erfährt nur das Trisilikat (im Porzellanofen) eine anfangende Schmelzung; die basischeren backen zusammen, erweichen höchstens etwas. Davon weichen Sefström's Angaben ab, nach welchen Singulo-, Bi- und Trisilikat der Magnesia zu weissem Email schmelzen, und zwar das Bisilikat leichter, als die beiden anderen. Percy erhielt die Mischungen $\dot{M}g^3 \ddot{S}i$, $\dot{M}g^2 \ddot{S}i$, $\dot{M}g^4 \ddot{S}i^3$, $\dot{M}g \ddot{S}i$ und $\dot{M}g^2 \ddot{S}i^3$ halbgeschmolzen und krystallinisch. Nach Plattner bilden das Bi- und Trisilikat vor dem Knallgasgebläse (die Temperatur = 2250° geschätzt) klare Gläser.

Thonerdesilikate.

Sie sind im stärksten Ofenfeuer unschmelzbar, falls sie keine andere Basis enthalten. Nach Plattner erweichen sie bei etwa 2400°.

Auch Aluminate, d. h. Verbindungen starker Basen mit Thonerde, sind schmelzbar. Ebelmen stellte krystallisirtes Magnesiaaluminat $\dot{M}g \dddot{A}l$ (Spinell) mit Hülfe von Borsäure in Krystallen dar, aber schon früher hatte Sefström gezeigt, dass Mischungen von Kalk und Thonerde, insbesondere im Verhältniss des Bialuminats, $\dot{C}a^3 \dddot{A}l^2$, in der Hitze schmelzen; und Berthier fand, dass auch Gemische aus Kalk, Magnesia und Thonerde in der Hitze in Fluss kommen.

Nach Percy schmelzen Kalk und Eisenoxyd leicht zu schwarzen glasigen Schlacken, welche die Tiegel stark angreifen, allein diese Versuche beweisen nichts für die Schmelzbarkeit von Eisenoxydverbindungen, weil dieses, wie schon die Farbe der Schlacken beweist, durch die Ofengase zu Oxydoxydul reducirt wird.

Manganoxydulsilikate.

Alle sind nach Berthier schmelzbar und von grüner Farbe; das Singulosilikat erscheint in Krystallen von Olivinform und in grossblättrigen Massen. Das leichtflüssige Bisilikat ist gelb oder roth, blättrig; das Trisilikat ist strengflüssiger. (Plattner.)

Eisenoxydulsilikate.

Sie sind ebenso leicht schmelzbar. $\dot{F}e^4 \ddot{S}i$ bildet nach Berthier eine blasige Masse und mikroskopische Krystalle. $\dot{F}e^2 \ddot{S}i$ ist etwas leichtflüssiger (bei 1790° nach Plattner), blättrig oder in Olivinform krystallisirt, dunkelgrün. (Identisch mit Eisenfrischschlacke.) $\dot{F}e \ddot{S}i$ ist krystallinisch und dicht, blass blaugrün gefärbt, aber minder schmelzbar. $\dot{F}e^2 \ddot{S}i^3$ stellt eine dichte grünlichgraue Masse dar.

Berthier konnte Eisenoxydsilikate nicht darstellen; die durch Glühen entstehende graue magnetische Masse enthält Oxydoxydul und unverbundenes Oxyd.

Kupferoxydulsilikate.

Das Singulosilikat ist roth, dicht und ziemlich strengflüssig; das Bisilikat hingegen von violetrother Farbe schmilzt ziemlich leicht. (Plattner.)

Bleioxydsilikate.

Alle schmelzen sehr leicht zu durchsichtigen gelben Gläsern.

Jedes unschmelzbare Silikat kann durch Zusatz eines schmelzbaren flüssig gemacht werden. Am kräftigsten wirken als derartige Flussmittel die Silikate von Kali und Natron, welche für die Glasfabrikation sehr wichtig und die Ursache sind, dass Kalk, Magnesia und Thonerde Bestandtheile des Glases bilden. Auch bei der Bildung der Schlacken mögen sie nicht ohne Einfluss sein, denn die Beschickung und das Brennmaterial enthalten stets Alkalien, Kalisalze finden sich als Hohofenprodukte, allein der grösste Theil der Alkalien verflüchtigt sich und spielt dabei, wie das Cyankalium, als Reduktionsmittel eine wichtige Rolle, so dass die Schlacken in der Regel nur eine Spur Kali oder Natron enthalten.

Die Erfahrung lehrt aber, dass überhaupt ein Gemisch zweier oder mehrer Silikate schmelzbar und dies oft sogar in höherem Grade ist, als jedes der einzelnen für sich. Nicht nur werden die Erdsilikate schmelzbar durch Zusatz derer von Eisenoxydul, Manganoxydul u. s w., welche an und für sich schon viel leichter schmelzen, sondern die Mischungen der Erdsilikate unter sich sind schmelzbar, und Kalk oder Magnesia bewirken sogar, dass Thonerdesilikate flüssig werden. Die früher genannten Untersucher haben auch in dieser Richtung Versuche angestellt, die um so wichtiger sind, als die Schlacken grossentheils Mischungen von Silikaten darstellen.

Kalk und Magnesia. Alle Mischungen der Silikate beider schmelzen, am besten die Bisilikatmischung oder die auch unter den Schlacken so häufige Augitsubstanz, welche man sogar krystallisirt erhalten kann.

Kalk und Eisenoxydul geben schwarze dichte oder krystallinisch blättrige Massen. Kalk und Manganoxydul: graue oder grüne zum Theil krystallinische leichtflüssige Massen. Gleiches gilt von dem Silikat von Magnesia und Manganoxydul oder Eisenoxydul.

Die Thonerdesilikate geben mit Kalksilikaten, und zwar sowohl die Singulo- als die Bisilikate (bei 1918° nach Plattner) graue Gläser, deren ersteres die Zusammensetzung des weissen Granats hat. Berthier erhielt diese Mischung porzellanweiss, und hebt die Leichtflüssigkeit der Bisilikate hervor. Silikate von Thonerde und Magnesia, und zwar sowohl Singulo- als auch Bisilikate, schmelzen gleichfalls vollkommen; nach Plattner bilden sie dichte steinartige Massen. Auch mit Eisen- oder Manganoxydul entstehen schmelzbare, jedoch zähflüssige Silikate.

Plattner hat versucht, den Schmelzpunkt solcher künstlichen Silikate nach Thermometergraden zu bestimmen, indem er dabei gewisse Legirungen beobachtete, deren Schmelzpunkt sich, besonderen Versuchen gemäss, aus ihrer Zusammensetzung berechnen liess, und wobei angenommen wurde, dass Silber bei 1023°, Gold bei 1102°, Kupfer bei 1173° und Platin bei 2534° schmelzen.

Auf gleiche Art suchte er den Schmelzpunkt folgender Schlakken zu ermitteln:

1. Freiberger Bleischlacke, $\dot{R}^{9}\dddot{Al}\ddot{Si}^{8}$, also Singulo- und Bisilikate von Eisenoxydul, Kalk, Magnesia und (7,5 pCt.) Bleioxyd.
2. Freiberger Rohschlacke, $\dot{R}^{15}\dddot{Al}^{2}\ddot{Si}^{18}$, gleichfalls Singulo- und Bisilikat von Eisenoxydul und Kalk.
3. Freiberger Schwarzkupferschlacke, $\dot{Fe}^{24}\dddot{Al}^{2}\ddot{Si}^{15}$, also Singulosilikate.
4. Hohofenschlacke, $\dot{Ca}^{6}\dddot{Al}^{2}\ddot{Si}^{9}$, also Singulo- und Bisilikat.

Die Schmelzpunkte waren:

1 = 1317°	3 = 1338°
2 = 1331°	4 = 1431°.

Ausser dem verschiedenen Grade von Schmelzbarkeit ist bei den Schlacken der Grad des Flüssigwerdens und die Art des Erstarrens zu beachten. Schlacken erscheinen im geschmolzenen Zustande entweder flüssig in mehr oder minder hohem Grade (dünnflüssig in verschiedenem Grade) und gehen aus dem flüssigen Zustande unmittelbar in den festen über. Solche Schlacken nennt man frisch (hitzig). Es gehören dahin die Eisenoxydulsilikate und die an Eisenoxydul reichen Singulosilikate der Blei- und Kupferschmelzprozesse. Andere Schlacken erscheinen im Ofen immer nur zähe oder dickflüssig, erstarren langsamer und bleiben, bevor sie fest werden, oft einige Zeit weich. Solche Schlacken

heissen saiger. Dahin gehören alle, deren Basen vorzugsweise aus Erden bestehen, also z. B. die Eisenhohofenschlacken bei gutem gaarem Gange, denn wenn im Hohofen Rohgang eintritt, fallen die Schlacken eisenoxydulreicher aus, und solche fliessen alsdann frisch. Das gewöhnliche Glas verhält sich beim Verarbeiten im Ofen wie die saigeren Schlacken, die sich gleich ihm zu Fäden ziehen lassen. Geschmolzener Feldspath zeigt eine ähnliche Beschaffenheit.

Viele Schlacken enthalten kleine Mengen von Schwefelmetallen, welche sich durch eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff verrathen, wenn man sie im glühenden Zustande mit Wasser übergiesst, oder wenn man sie mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Das Schwefelmetall entsteht durch die gleichzeitige Reduktion eines schwefelsauren Salzes (von Baryt oder Kalk) und ist dem Silikat wohl nur beigemengt, nicht chemisch mit ihm verbunden.

Jeder gute und regelmässige Schmelzprozess bedingt die Bildung einer Schlacke von im Allgemeinen gleichbleibender Zusammensetzung und Schmelzbarkeit, und jede Störung im Schmelzprozess giebt sich durch die Bildung abnormer Schlacken zu erkennen. Die Beschaffenheit der Schlacken ist daher ein Gegenstand der grössten Aufmerksamkeit für den Hüttenmann. Ist die chemische Zusammensetzung des Erzes und der Zuschläge durch Untersuchungen ermittelt, so wird es gewöhnlich leicht sein, die richtige Beschickung herzustellen, indem dabei die früher angeführten Erfahrungen über die relative Schmelzbarkeit der Silikate und ihrer Sättigungsstufen massgebend sind. Auch sollte jede Schlacke analysirt werden, um über den Verlauf der Arbeit ein Urtheil zu gewinnen, und insbesondere zu ermitteln, ob und wieviel von dem auszubringenden Metall in den Schlacken bleibt.

Der Zweck der wichtigsten Schmelzprozesse geht dahin, die Reduktion des betreffenden Metalloxydes bei möglichst niedriger Temperatur möglichst vollständig zu bewirken. Diese Aufgabe wird gelöst, wenn bei dieser Temperatur die begleitenden basischen Oxyde (Erden) mit der Kieselsäure schmelzbare Verbindungen eingehen, d. h. verschlackt werden. Vielleicht geht die Reduktion allemal der Schlackenbildung voraus. Je leichter reducirbar das Metalloxyd ist, um so leichtflüssiger muss auch die Schlacke sein. Man bemüht sich daher, leichtflüssige Schlacken zu bilden, und erreicht dies bei passender Wahl der Basen und dem richtigen Sättigungsverhältniss. Indessen darf die Schlacke niemals so leichtflüssig sein, dass sie noch vor der Reduktion des

Metalloxyds schmilzt, weil in diesem Fall ein Theil desselben von ihr aufgenommen wird, und in dieser Form gewöhnlich verloren geht. In sehr niedrigen Schachtöfen tritt dieser Fall am leichtesten ein, weil in ihnen das zu reducirende Oxyd zu schnell in den Schmelzraum gelangt, so dass es vorher nicht vollständig reducirt werden konnte.

Strengflüssige Schlacken zeigen immer einen mangelhaften Schmelzgang an, denn sie bilden sich, wenn die Beschikkung unpassend gewählt wurde, wenn sie z. B. zu viel Kieselsäure und zu wenig Basen enthielt, oder wenn unter den letzteren Thonerde und Magnesia sehr überwiegen. Sie können aber auch entstehen, wenn die Menge des Brennmaterials für das Beschikkungsquantum zu klein genommen wurde, die Temperatur mithin nicht die erforderliche Höhe erreicht. Auch in solchen Fällen geht leicht ein Theil des Metalls verloren, indem es, ohne reducirt zu werden, von der Schlacke aufgenommen wird, die leichtflüssiger zu werden strebt. Man hilft diesem Fehler ab entweder durch Aenderung der Beschickung, oder durch Vermehrung des Brennstoffquantums.

In der Praxis wird die Zweckmässigkeit einer gewählten Beschickung dadurch geprüft, dass man durch Vermehrung oder Verminderung der Zuschläge dasjenige Verhältniss ausmittelt, bei welchem für eine gegebene Menge Brennmaterial das Maximum von Erz genommen werden kann, ohne dass der Metallgehalt in der Schlacke grösser wird, was freilich nicht mit Sicherheit aus ihrem Ansehen, sondern nur durch eine chemische Untersuchung zu bestimmen ist.

Die Erfahrung hat nicht gezeigt, dass Schlacken von bestimmter stöchiometrischer Zusammensetzung nothwendig das Resultat einer zweckmässigen Beschickung und eines guten Schmelzganges sind, aber sie lehrt auch andererseits eben so entschieden, dass Schlacken dieser Art nicht gerade vorzugsweise strengflüssiger als andere sind.

Der Eisen- und Kupferhüttenprozess werden die Bildung und Zusammensetzung der Schlacken im Detail verfolgen.

Zur Literatur über die Schlacken:

Berthier: Traité des essais par la voie sêche etc. Paris 1834 (1847). Deutsch als: Handbuch der metallurgisch-analytischen Chemie von Kersten. Leipzig 1835.

Bredberg: K. Vet. Akad. Handl. 1822.

Winkler: Erfahrungssätze über die Bildung der Schlacken. Freiberg 1827.

Plattner: Ueber die Bestimmung der Schmelzpunkte mehrer Hüttenprodukte.

Beilage zu Merbach's Anwendung der erhitzten Gebläseluft, Freiberg 1840. Ferner Plattner's Vorlesungen über allgemeine Hüttenkunde, Bd. I. S. 28.

Percy's Metallurgie, übertragen von Knapp, Bd. I. S. 21. Ferner: Miller and Percy, on cristalline slags. Reports of the British association 1846.

Fournet: Ann. Chim. Phys. III. Sér. IV. 370.

Sefström: Jern-Contorets Annaler 1828. Und Erdmann's Journ. f. techn. u. ökon. Chemie, Bd. X. S. 145.

Die Steine.

Die Verschmelzung der Erze solcher Metalle, welche, wie z. B. Kupfer und Blei, vorherrschend als Schwefelmetalle vorkommen, die sogenannte Roharbeit, liefert nicht das reducirte Metall, sondern ein eigenthümliches Zwischenprodukt, Stein (Lech) genannt, in welchem sich der Metallgehalt des Erzes, von den erdigen Beimischungen befreit, an Schwefel gebunden concentrirt. Der Stein besteht also aus einem oder mehren Schwefelmetallen, und erhält seinen Namen nach dem vorherrschenden Metall (Bleistein, Kupferstein). Er wird geröstet, und liefert, nachdem dadurch der Schwefel durch Sauerstoff ersetzt ist, beim Verschmelzen regulinisches Metall.

Aber nicht alle Metalle des Erzes finden sich vollständig in dem Stein vor, sondern nur diejenigen, welche zum Schwefel grössere Verwandtschaft haben. Die übrigen gehen theilweise in die gleichzeitig fallende Schlacke. So gehört z. B. Kupfer zu jenen, Eisen zu diesen.

Weil sehr häufig geröstete Erze zur Erzeugung von Stein angewandt werden, überhaupt die Temperatur bei ihrer Bildung höhere Schwefelungsstufen ausschliesst, so befinden sich die Metalle im Stein im Allgemeinen auf niedrigen Schwefelungsstufen, und Verbindungen, wie $\acute{C}u$, $\acute{F}e$ etc. können darin nicht vorkommen.

Die in Steinen vorkommenden Schwefelmetalle sind:

Schwefeleisen FeS	Schwefelkupfer Cu^2S
(Schwefelmangan MnS)*)	Schwefelsilber AgS
Schwefelzink ZnS	Schwefelantimon SbS^3
Schwefelblei PbS	Schwefelarsenik AsS^3

Antimon und Arsenik findet man in Steinen nur in ganz geringen Mengen.

Nur die Sulfurete von Eisen, Blei und Kupfer treten als wesentliche Bestandtheile von Steinen auf, die von Zink, Nickel und Silber nur untergeordnet.

*) Zuweilen auch die Sulfurete von Nickel und Kobalt.

Da die elektropositiven Schwefelmetalle unter sich sämmtlich isomorph sind (regulär krystallisiren), so sind *die Steine isomorphe Mischungen* derselben. Wenn sie krystallisiren, besitzen sie in Folge dessen die (reguläre) Form der einzelnen Sulfurete. Die *krystallisirten Bleisteine* der Oberharzer Bleiarbeit sind im Wesentlichen

$$\acute{Pb}^m \acute{Fe}^n,$$

worin m : n = 2 : 1, 4 : 3, 4 : 5, 2 : 3, 1 : 2 ist. (S. Blei.) Der *krystallisirte Kupferstein* der Mansfelder Hüttenprozesse ist im Wesentlichen

$$\acute{\bar{Cu}}\acute{Fe},$$

worin m : n = 1 : 1 ist. (S. Kupfer.)

Die kleinen Mengen elektronegativer Schwefelmetalle, welche man in Steinen findet, müssen in Verbindung mit einer nicht näher zu bestimmenden Quantität der herrschenden elektropositiven in chemischer Verbindung, und diese als der grossen Masse der letzteren beigemengt gedacht werden. Ein Blei und Eisen enthaltender, d. h. aus PbS und FeS bestehender Bleistein, in welchem vielleicht 1 pCt. Antimon vorkommt, schliesst nach dieser Vorstellung ein wenig Schwefelantimonblei und Schwefelantimoneisen ein.

Bredberg, welcher zuerst die chemische Zusammensetzung der Steine zu berechnen suchte, fand, dass der in ihnen enthaltene Schwefel nicht ganz hinreicht, um mit den Metallen die gewöhnlichen Sulfurete zu bilden. Er schloss daraus, dass Eisen, Blei und Zink theilweise als *Halbsulfurete*, R^2S, vorhanden seien. In der That existirt ein Halb-Schwefeleisen, Fe^2S, wie *Arfvedson* gefunden hat, und ein Halb-Schwefelblei, Pb^2S, nach *Bredberg*'s eigenen Versuchen, während ein Halb-Schwefelzink, Zn^2S, nur hypothetisch blieb. Jenen Schwefelmetallen gegenüber ist das Kupfer nur und ausschliesslich als Halb-Schwefelkupfer, Cu^2S, vorhanden.

Bredberg unterschied drei Klassen von Steinen,

$$\acute{\bar{R}}^n\acute{R},\ \acute{\bar{R}}\acute{R} \text{ und } \acute{\bar{R}}\acute{R}^n$$

und hielt sie für Schwefelsalze, indem er $\acute{\bar{R}} = R^2S$ als elektropositiven, $\acute{R} = RS$ als elektronegativen Bestandtheil betrachtete.

Auch alle späteren Untersuchungen von Blei- und Kupfersteinen, selbst von krystallisirten Bleisteinen beweisen, dass oft weniger Schwefel vorhanden ist, als zur Bildung von Cu^2S und RS gehört.

Nach den vorhandenen Analysen, und deren Richtigkeit vorausgesetzt, giebt es zwei Arten von Steinen:

1. solche, die soviel Schwefel enthalten, dass das Kupfer als Halbsulfuret, die übrigen elektropositiven Metalle aber (Eisen, Blei) als Sulfurete vorhanden sind.
2. solche, die weniger Schwefel enthalten, als dieser Annahme entspricht.

Zu der *ersten* Abtheilung gehören: die sämmtlichen Kupferrohsteine aus Kupferschiefern (Mansfeld, Riechelsdorf), ihr Eisengehalt mag noch so verschieden sein; die Unterharzer Kupfersteine, die theils kein, theils wenig Blei führen; die Rohsteine des englischen (Flammofen-) Prozesses (Wales, Kaafjord); die Concentrations- und Schlackensteine desselben, welche zum Theil reines Schwefelkupfer sind. Endlich die kupferreichen (17—27 pCt.) Bleisteine von Emser Hütte und Holzappel.

Die Analysen dieser Steine ergeben bisweilen sogar noch etwas mehr Schwefel, als erforderlich ist, was wohl nicht der Gegenwart einer höheren Schwefelungsstufe, sondern der Analyse zuzuschreiben ist. Die Bestandtheile dieser Steine sind mithin:

$$\underset{\cdot}{\acute{\mathrm{Cu}}},\ \acute{\mathrm{Fe}},\ \acute{\mathrm{Pb}},\ \acute{\mathrm{Zn}},\ \acute{\mathrm{Ni}},\ \acute{\mathrm{Ag}}\ \text{etc.}$$

Der *zweiten* Abtheilung gehört ein Theil der Kupfersteine und die grosse Mehrzahl der Bleisteine an.

a. *Kupfersteine*: Spurstein und Dünnstein der Kupferschieferarbeit (Mansfeld, Riechelsdorf); Rohstein und Spurstein, bleifreier sowohl wie bleihaltiger, von den Siegener Hütten; Freiberger Kupferstein, stets bleihaltig; Rohstein (Sulustein), Dünnstein von Fahlun, Garpenberg etc. und die Metallsteine des englischen Kupferprozesses.

b. *Bleisteine*, und zwar die des Oberharzes (Clausthal, Lautenthal); die Freiberger Rohsteine; die Bleisteine von Rättvik in Schweden, von Villefort, Poullaouen etc. in Frankreich; der nickelreiche Concentrationsstein von Dillenburg.

Nimmt man in diesen Steinen das Eisen (Zink etc.) als FeS an, so bleibt bei den Kupfersteinen weniger Schwefel übrig, als zur Bildung von Cu^2S gehört, bei den Bleisteinen aber weniger, als PbS erfordert. Daraus könnte man zunächst schliessen, dass jene *metallisches Kupfer*, diese *metallisches Blei* beigemengt enthalten. In der That ist das Vorkommen beider in den betreffenden Steinen erwiesen. Viele Kupfersteine enthalten in Blasenräumen metallisches Kupfer, und *Plattner's* Versuche lehren, dass man Kupferstein und Kupfer zu einer nach schnellem

Erstarren scheinbar homogenen Masse zusammenschmelzen kann. Bleisteine, selbst krystallisirte, enthalten metallisches Blei, was sich sowohl beim Zerreiben als auch auf angeschliffenen Flächen deutlich bemerken lässt. Die Annahme der Halbsulfurete von Blei, Eisen etc. würde also unnöthig sein, wenn man voraussetzen dürfte, dass der Mangel an Schwefel stets auf einem Gehalt an metallischen Kupfer oder Blei beruhe. In gewissen Kupfersteinen ist dies unzweifelhaft der Fall, in den sogenannten Metallsteinen des englischen Prozesses, welche fast kein Eisen oder ein anderes Metall enthalten, und welche den Analysen gemäss bis 15 pCt. metallisches Kupfer enthalten müssen.

Viel schwieriger ist die Natur der Bleisteine zu deuten. Setzt man das oft reichlich vorhandene Eisen als Sulfuret FeS voraus, so müsste man in den krystallisirten sogar zuweilen 20—30 pCt. metallisches Blei annehmen, was nicht wahrscheinlich ist, ja der eisenreichste Stein dieser Art (Oberharzer Niederschlagsarbeit) enthält, der Analyse von Joy zufolge, überhaupt nur soviel Schwefel, als das Eisen bedarf, so dass gar kein Schwefelblei, sondern 52 pCt. metallisches Blei vorhanden wäre. Hieraus folgt die Nothwendigkeit, das Eisen ganz oder theilweise als Halbsulfuret zu denken. Dasselbe gilt von den blei- und kupferhaltigen Roh- und Dünnsteinen von Fahlun etc., so wie von sämmtlichen (eisenreichen) Freiberger Rohsteinen und einigen der dortigen Bleisteine.

Bredberg hat versucht, die relativen Mengen von Sulfuret und Halbsulfuret in den Steinen zu berechnen und danach die oben angeführten Formeln aufgestellt. Es ist aber leicht einzusehen, dass eine solche Berechnung illusorisch ist für alle Steine, welche gleichzeitig Blei und Eisen enthalten (des Zinks und Nickels nicht zu gedenken). Wieviel PbS und Pb^2S, und wieviel FeS und Fe^2S man berechnet, ist durchaus willkürlich, und es fehlt mithin bis jetzt an Mitteln, die Natur dieser Steine zu deuten.

Manche Analysen sind aber offenbar unrichtig. Kersten hat in bleihaltigen Kupfersteinen von Freiberg so wenig Schwefel angegeben, dass er nicht einmal hinreicht, um das Eisen allein in Fe^2S zu verwandeln. Bleistein von Pezey enthält nach Berthier angeblich nur 5 pCt. Schwefel, so dass selbst unter Voraussetzung von Fe^2S und Pb^2S über 30 pCt. metallisches Blei vorhanden wäre.

Die Steine darf man nicht, wie Bredberg gethan hat, als Schwefelsalze betrachten, d. h. als Verbindungen zweier elektro-

chemisch entgegengesetzten Schwefelmetalle; keines der die Steine im Wesentlichen bildenden Schwefelmetalle ist ein Sulfid (eine Sulfosäure); dies gilt nur vom Schwefelantimon und Schwefelarsenik, deren Stellung in den Steinen oben erwähnt wurde. Die Halbsulfurete würden ebenso, vielleicht noch mehr elektropositiv als die Sulfurete RS sein; vor Allem aber wissen wir, dass Cu^2S, PbS, FeS, ZnS für sich und in vielen Erzen isomorph sind, und daher auch in den Steinen diese Eigenschaft bewahren. Ja, es ist nicht unwahrscheinlich, dass auch andere Halbsulfurete, die man in Steinen voraussetzen kann, mit den Sulfureten isomorph seien.*)

Die Bildung der Steine ist ein sehr wichtiger Prozess, der es möglich macht, kleine Mengen Kupfer und Silber mit Vortheil zu gewinnen, d. h. kupfer- und silberarme Erze zu verhütten. Wenn man Sorge trägt, dass beim Verschmelzen dieser Erze (der Roharbeit) mit passenden Zuschlägen eine hinreichende Menge Schwefel vorhanden ist, so gehen Kupfer, Silber (und Blei) neben einem Theil des stets vorhandenen Eisens als Sulfurete in den Stein, der sich leicht von der Schlacke trennt. Sind solche Erze von Natur reich an Schwefel (d. h. an Schwefelkies), so können sie vor dem Schmelzen geröstet werden; ist dies nicht der Fall, so werden sie ungeröstet verschmolzen. Röstet man sie aber im letzten Fall, so erfolgt bei der Roharbeit entweder eine Abscheidung von unreinem Metall (Kupfer, Blei) oder eine theilweise Verschlackung desselben. Diese Bedingungen treten namentlich bei dem Verschmelzen von Kupfererzen ein; werden dieselben zuvörderst geröstet, so muss soviel Schwefel darin bleiben, als das Kupfer bedarf; dann wird beim nachherigen Verschmelzen das oxydirte Kupfer sich mit dem noch vorhandenen Schwefeleisen zu Schwefelkupfer und oxydirtem Eisen umsetzen, von denen jenes in den Stein, dieses in die Schlacke geht. (S. Kupfer.)

Enthalten Erze solche Metalle in kleiner Menge und theilweise in oxydirter Form und sind zugleich arm an Schwefelkies, so setzt man beim Verschmelzen eine angemessene Menge desselben hinzu, um soviel Rohstein zu bilden, dass alles Blei, Kupfer und Silber sich in demselben ansammeln kann. (S. Silber.)

Bredberg: K. Vet. Acad. Handl. 1828. Poggend. Ann. Bd. 17. S. 268.

---

*) Bredberg vermuthet, dass manche Steine aus Halb- und Sesquisulfureten bestehen, $\acute{R}^n \overset{\prime\prime\prime}{R}$. Es ist kaum nöthig, die Unzulässigkeit einer solchen Annahme zu erörtern.

Die Speisen.

Bereits bei Gelegenheit der Legirungen (S. 21) wurde angeführt, dass die Arsenikmetalle (Antimonmetalle) als eine besondere Art von Hüttenprodukten auftreten, die man Speise nennt. Sie bilden sich beim Verschmelzen arsenik- und antimonhaltiger Erze, besonders bei Gegenwart von Nickel und Kobalt, welche sich ihrer Verwandtschaft zum Arsenik wegen darin concentriren. Ausserdem nehmen Eisen, Kupfer, Blei und Silber nebst Wismuth an ihrer Bildung Theil, und da sie ihrem specifischen Gewicht zufolge über dem Metall (Werkblei) und unterhalb des Steins sich sammeln, so nehmen sie bei schnellem Erstarren Theile von beiden auf, und ihre Analyse giebt dann kein klares Bild ihrer wahren Zusammensetzung.

Die Speise ist blättrig (oft dem Spiegeleisen ähnlich) oder körnig, zuweilen krystallisirt, stets spröde, von weisser, grauer oder röthlicher Farbe.

Werden geröstete Kobalterze mit Quarz und Potasche zu Smalte verschmolzen, so sammelt sich der grösste Theil ihres Nickelgehalts auf dem Boden der Häfen als Kobaltspeise oder Nickelspeise an, welche vorherrschend Arseniknickel ist. Durch Verschmelzen von Nickelerzen gewinnt man sie ebenfalls, um sie zur Darstellung des Nickels für die Neusilberfabrikation zu benutzen. Diese Speisen sind Ni^2As, Ni^3As (viergliedrig krystallisirend), Ni^4As und Ni^5As u. s. w., und enthalten mehr oder weniger von den Arsenikverbindungen des Kobalts, Eisens und Kupfers. Bei dem Concentrationsschmelzen armer Kobalterze bildet sich krystallisirtes Co^5As (Kobaltkönig), worin Nickel, Eisen und Kupfer ausserdem enthalten sind.

Beim Verschmelzen arsenik- und nickelhaltiger Bleierze bildet sich die Bleispeise, deren Zusammensetzung sehr veränderlich ist. Eisen, Nickel (Kobalt) und Blei herrschen darin vor; Kupfer, Silber, Antimon fehlen selten, aber ebensowohl giebt es Bleispeise, in welcher das Blei fast fehlt (B. von der Victor-Friedrichshütte). Bei Gegenwart von Kupfererzen entsteht eine kupferreiche Speise, Kupferspeise (Unterharzer Bleisteinspeise), welche zuweilen antimonreich ist (Oeblarn in Steiermark).

Die Speisen werden vorzüglich auf Silber und Nickel verarbeitet, wozu Röst-, Schmelz- und Amalgamationsprozesse dienen.*)

*) Analysen von nickelreichen Speisen und Berechnung derselben s. Nickel.

Als eine besondere Art von Speise kann man die Ofensauen des Kupferschieferprozesses und die Härtlinge des Zinns betrachten.

Die Brennmaterialien.

Die metallurgischen Röst-, Schmelz- und Glühoperationen erfolgen mit Hülfe gewisser Brennmaterialien, welche dreifach verschiedener Art sind; nämlich:

1. Rohe Brennstoffe, d. h. Holz, Steinkohle (Anthracit), Braunkohle, Torf, sämmtlich Verbindungen organischer Natur von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und etwas Stickstoff.

2. Kohlen, d. h. die aus den rohen Brennstoffen durch Verkohlung gewonnene mehr oder minder reine Kohle, welche demnach Holzkohle, Koak, Torfkohle etc. sein kann.

3. Gase, d. h. die durch trockne Destillation oder beschränkte Verbrennung aus den festen Brennstoffen erzeugten brennbaren Gase, deren wirksame Gemengtheile insbesondere Kohlenoxydgas, mehrere Kohlenwasserstoffe und reines Wasserstoffgas sind.

Das Verbrennen dieser Stoffe besteht in einer Verbindung ihres Kohlenstoffs und Wasserstoffs mit dem Sauerstoff der Luft (und, falls sie, wie die rohen Brennmaterialien, selbst Sauerstoff enthalten, auch mit diesem). Die beiden Endprodukte einer jeden vollkommenen Verbrennung sind Kohlensäure und Wasser. Wenn aber die Kohlensäure, wie gewöhnlich, mit glühenden Kohlen in Berührung kommt, verwandelt sie sich durch Aufnahme von noch eben so viel Kohlenstoff, als sie schon enthält, in Kohlenoxydgas.

Die Heizkraft eines Brennmaterials bestimmt sich durch die bei seiner Verbrennung entwickelte Wärmemenge und die zu seiner Verbrennung erforderliche Zeit. Heizkraft und Preis bestimmen den Brennwerth.

Die absolute Heizkraft ist die Wärmemenge, welche ein gegebenes Gewicht des Brennstoffs bei seiner vollständigen Verbrennung liefert. Weil sich aber die Wärmemenge nicht direkt bestimmen lässt, so untersucht man, wieviel Wasser durch Verbrennung gleicher Gewichtsmengen um dieselbe Grösse, z. B. von 0° bis 100° erhitzt wird, oder um wieviel gleiche Wassermengen dadurch erwärmt werden.

Die absolute Heizkraft bezeichnet man auch als absoluten Wärmeeffekt oder als calorimetrische Heizkraft. Sie ist nicht zu verwechseln mit der Intensität der entwickelten Wärme oder der

Verbrennungstemperatur, welche man auch pyrometrische Heizkraft oder pyrometrischen Wärmeeffekt nennt. Diese letztere ist bei dem nämlichen Körper um so grösser, je schneller die Verbrennung erfolgt, d. h. sie steht im Allgemeinen im umgekehrten Verhältniss zu der für die Verbrennung erforderlichen Zeit.

Die absolute Heizkraft der Brennstoffe ist zuerst von Rumford untersucht worden; ausserdem haben Dulong, Despretz, Grassi, Favre und Silbermann sowie Andrews sich mit diesem Gegenstand beschäftigt.

Die Versuche zur Bestimmung der absoluten Heizkraft mittelst des Calorimeters lehren, um wieviel gleiche Mengen Wasser durch die Verbrennung gleicher Gewichtstheile der einzelnen Brennstoffe erwärmt werden. Daraus berechnet man, wieviel Wasser hierbei um 1° C. erwärmt wird. Z. B. 1 Gewthl. (Pfund oder Grm.) Holzkohle entwickelt bei der Verbrennung soviel Wärme, dass dadurch 75 Gewthl. (Pfund oder Grm.) Wasser von 0° bis 100° erhitzt werden. Mit anderen Worten: 1 Gewthl. Holzkohle entwickelt soviel Wärme, dass dadurch 75 · 100 = 7500 Gewthl. Wasser um 1° erwärmt werden. Dafür kann man aber auch sagen, dass die entwickelte Wärme 1 Gewthl. Wasser um 7500° erwärmen würde. Diese Zahl 7500 bezeichnet man als Wärmeeinheiten, und versteht also darunter diejenigen relativen Wärmemengen, welche, aus der Verbrennung gleicher Gewichtstheile von Brennstoffen hervorgehend, die Temperatur gleicher Mengen Wasser um n° erhöhen.

Folgende Tabelle zeigt die absolute Heizkraft (ausgedrückt durch die Wassermengen, welche 1 Gewthl. Substanz beim Verbrennen von 0° bis 100° erwärmt) und die Wärmeeinheiten der wichtigsten Brennstoffe.

I. Kohlenstoff.	A. H.	W. E.	Beobachter
Diamant	77,7	7770	F. S.*)
Graphit, natürl.	77,96	7796	„
„ , Hohofen- . . .	77,62	7762	„
Gaskohle (Gasretortengraphit)	80,47	8047	„
Zuckerkohle	80,40	8040	„
Holzkohle	71,67	7167	Dulong
	75	7500	Rumford
	80,8	8080	F. S.

*) F. S. = Favre und Silbermann.

	A. H.	W. E.	Beobachter
II. Wasserstoff*)	338,1	33810	Andrews
	344,6	34460	F. S.
	346,6	34660	Grassi
	347,4	34740	Dulong
III. Kohlenoxyd	24,03	2403	F. S.
IV. Kohlenwasserstoffe			
Grubengas	130,63	13063	F. S.
	131,08	13108	Andrews
Elaylgas	118,58	11858	F. S.
V. Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.			
Holz (lufttrocken, 20 pCt. Wasser enthaltend) . .	27	2700	Rumford
Holz, getrocknet	36	3600	„
Torf	25—30	2500—3000	„
Steinkohle	60	6000	„
Alkohol	67	6700	„
„ , wasserfrei . . .	68,5	6850	Andrews
	71,83	7183	F. S.
Fette	90—95	9000—9500	Rumford.

Diese Tabelle zeigt, dass viele Unsicherheiten hinsichtlich der betreffenden Grössen existiren. So z. B. ist die absolute Heizkraft von Holzkohle wegen deren wechselnder Zusammensetzung, ebenso die der Torf- und fossilen Kohlenarten aus gleichem Grunde schwankend. Für unseren Zweck genügt es, einen allgemeinen Vergleich anzustellen. Nehmen wir für den Kohlenstoff die Zahlen 78 = 7800 als Einheit, = 1, so ist die absolute Heizkraft von

Holzkohle . . . = 0,92 — 1,03
lufttrocknem Holz = 0,35 oder etwa $\frac{1}{3}$
getrocknetem „ = 0,46
Torf . . . . = 0,33—0,38 oder nahe $\frac{1}{3}$
Steinkohle . . = 0,77 oder $\frac{2}{3}$—$\frac{4}{5}$.

Obwohl sich die absolute Heizkraft fester, flüssiger und gasförmiger Brennstoffe nicht eigentlich vergleichen lässt, mögen wir doch sagen, dass die absolute Heizkraft des Wasserstoffs (346) nahezu 4$\frac{1}{2}$mal so gross als die des Kohlenstoffs ist.

---

*) Despretz hatte die Zahl 236,4 (23640) gefunden. Da alle späteren Versuche einen etwa anderthalbfach grösseren Werth geben, muss man jene Zahl verwerfen.

Alle in der metallurgischen Praxis benutzten festen Brennmaterialien enthalten neben Kohlenstoff stets Wasserstoff und Sauerstoff, denn selbst Holzkohle und Koaks sind nicht frei von den beiden letzteren. Die Mengen derselben sind entweder dieselben wie im Wasser (1 Gewth. Wasserstoff gegen 8 Gewth. Sauerstoff), wie im Holz, oder die Menge des Wasserstoffs ist grösser. Das Holz lässt sich mithin als Kohlenstoff und Wasser (daher der Name Kohlenhydrat für die Holzfaser und ähnliche Pflanzenstoffe) betrachten, die übrigen Brennstoffe aber als Kohlenstoff, Wasserstoff und Wasser.

Berechnet man die Heizkraft der Brennmaterialien aus ihrer Zusammensetzung, so bringt man zuvörderst diejenige Menge Wasserstoff in Abzug, welche zur Wasserbildung nöthig ist. Die absolute Heizkraft ist dann gleich der Summe der Heizkräfte des als Rest bleibenden Kohlenstoffs und Wasserstoffs. Demnach würde die Heizkraft des Holzes nur durch den in ihm enthaltenen Kohlenstoff repräsentirt. Als Beispiel eines anderweitigen Brennstoffs diene eine Steinkohle, deren Elementaranalyse gegeben hat:

Kohlenstoff . . .	82,60
Wasserstoff . . .	5,66
Sauerstoff	9,19
Asche	2,55
	100.

9,19 pCt. Sauerstoff erfordern $\frac{9,19}{8} = 1,15$ Wasserstoff, um Wasser zu bilden. Es bleiben also

		oder in 1 ℔
Kohlenstoff . .	82,60	0,826
Wasserstoff . .	4,51	0,045

deren Heizkraft diejenige der Steinkohle ist.

Wenn nun die absolute Heizkraft beider Elemente durch die Zahlen 78 und 346 bezeichnet wird, so ist

$$0,826 \cdot 78 = 64,43$$
$$0,045 \cdot 346 = 15,57$$
$$80,00$$

d. h. die absolute Heizkraft dieser Steinkohle ist = 80 oder entspricht 8000 Wärmeeinheiten.

Diese Art der Berechnung hat indessen, streng genommen, keine absolute Gültigkeit, obwohl das Resultat in vielen Fällen ziemlich richtig ist.

Bei der vollständigen Verbrennung entstehen nur Kohlensäure und Wasser. Da nun 1 Gewthl. Kohlenstoff sich mit $2\frac{2}{3}$ Gewthl. Sauerstoff zu $3\frac{2}{3}$ Gewthl. Kohlensäure verbindet (d. h. 3 Th. Koh-

lenstoff mit 8 Th. Sauerstoff = 11 Th. Kohlensäure), 1 Gewthl. Wasserstoff aber mit 8 Gewthl. Sauerstoff 9 Gewthl. Wasser liefert, und die Zahlen 2⅔ und 8 sich = 1 : 3 verhalten, so **bedarf der Wasserstoff dreimal soviel Sauerstoff zur Verbrennung als der Kohlenstoff**; oder mit anderen Worten: Eine und dieselbe Menge Sauerstoff verbrennt dreimal soviel Kohlenstoff als Wasserstoff. Daraus lässt sich leicht berechnen, wie gross die relativen Wärmemengen sind, welche frei werden, wenn eine und dieselbe Menge Sauerstoff einmal zur Verbrennung von Kohlenstoff, und andererseits zur Verbrennung von Wasserstoff dient. Sie werden sich verhalten wie 3 · 78 = 234 : 346 = 1 : 1,48 oder sehr nahe = 2 : 3.

Lange Zeit hatte man angenommen, dass die Quantitäten von Kohlenstoff und Wasserstoff, welche zur Verbrennung gleichviel Sauerstoff bedürfen, auch gleiche Wärmemengen entwickeln.

Nach Welter, der diesen Satz aus den früheren calorimetrischen Versuchen ableitete, und ihn auf alle brennbare Körper ausdehnte (daher das Weltersche Gesetz), würden also die zur Verbrennung erforderlichen Sauerstoffmengen ein Massstab für die entwickelte Wärme, es würde die absolute Heizkraft proportional diesen Sauerstoffmengen sein. Welter hatte für den Wasserstoff die absolute Heizkraft nach Despretz = 236 genommen, eine Zahl, welche nach allen späteren Versuchen, wie oben schon bemerkt, viel zu niedrig ist. Wenn sich die absolute Heizkraft von Kohlenstoff und Wasserstoff = 78 : 236 = 1 : 3 verhielte, so würden allerdings die Wärmemengen bei der Verbrennung beider Körper in dem Gewichtsverhältniss von 3 : 1 (d. h. demjenigen, wobei sie gleichviel Sauerstoff aufnehmen) gleich gross sein. Dass dies jedoch nicht richtig ist, leuchtet ein.*)

Zur Bestimmung der Heizkraft von Brennmaterialien hat Berthier eine Methode angegeben, welche sich auf die irrthümliche Voraussetzung gründet, dass die entwickelte Wärme dem zur Verbrennung nöthigen Sauerstoff proportional sei. Man verbrennt danach den Körper mittelst Bleioxyd und berechnet die Heizkraft aus der Menge des reducirten Bleies. Im Bleioxyd sind 2⅔ Th. Sauerstoff mit 34½ Th. Blei verbunden; 1 Th. Kohlenstoff wird also bei seiner Verbrennung 34½ Th. Blei reduciren.

---

*) Dennoch findet man das Weltersche Gesetz und die aus ihm gezogenen Schlüsse noch in neueren Werken als richtig dargestellt. So z. B. in Scheerer's Lehrbuch der Metallurgie.

Gewogene Mengen des gepulverten oder feinzertheilten Brennstoffs werden mit ihrem 30—40 fachen Gewicht Bleiglätte (oder einem Gemenge von 1 Th. Chlorblei und 3 Th. Glätte) gemengt, und nach dem Bedecken mit einer Schicht von letzterer im Tiegel geglüht. Nach dem Erkalten wird der Bleiregulus gewogen.

1 Th. Kohlenstoff würde 34½ Th. Blei geben. Ein kohlenstoffhaltiger Brennstoff, der 30 Th. Blei geliefert hat, würde sich also in seiner Heizkraft zum Kohlenstoff verhalten wie 30 : 34½ = 0,87 : 1.

Diese Methode ist schon deswegen nicht richtig, weil alle Brennstoffe auch Wasserstoff enthalten, und 1 Th. Wasserstoff die dreifache Menge (103½ Th.) Blei reducirt. Dennoch ist sie, stets auf gleiche Art ausgeführt, für praktische Zwecke, bei denen es auf einen Vergleich einzelner Sorten eines Brennstoffs ankommt, nicht zu verwerfen, und die Resultate stimmen oft mit den calorimetrischen sehr gut überein.

Die beste Methode, die Heizkraft der Brennstoffe für technische Zwecke zu ermitteln, besteht darin, bestimmte Mengen unter einem Dampfkessel zu verbrennen, und die Quantität des in einer gegebenen Zeit in Dampf von bestimmter Temperatur und Spannung verwandelten Wassers zu bestimmen. Auf diese Art bestimmte Johnson die Heizkraft der amerikanischen, Playfair und De la Beche die der englischen Steinkohlen; viel wichtiger aber für uns sind die Versuche von Brix*) mit den Brennstoffen des preussischen Staats, gleichwie die von Stein und von Hartig**) mit den Steinkohlen Sachsens, welche wir bei den einzelnen Brennstoffen anführen werden.

Unter specifischer Heizkraft versteht man die Wärmemengen, welche gleiche Volume der Brennstoffe bei der Verbrennung liefern. Sie ist das Produkt aus ihrer absoluten Heizkraft und ihrem specifischen Gewicht.

	Abs. Hzkrft.	Spec. Gew.	Spec. Hzkrft.	
Kohlenstoff***) . . .	78	2,27	177	= 1
Holzkohle	75	1,5	112,5	0,63
	bis 80,8		121,2	0,70
Steinkohle	60	1,3	78	0,44
Holz	27	1,5	40,5	0,23
„ , getrocknetes . .	36		54	0,30

*) Untersuchungen über die Heizkraft der wichtigeren Brennstoffe des preussischen Staats von Dr. P. W. Brix. Berlin 1853. Im Auszuge: Polytechn. Centralblatt 1854. Auch Berg- u. Hütt. Zeitg. 1854.

) S. Steinkohlen. *) Graphit.

Die Angabe der specifischen Heizkraft ist von Werth, weil die Brennstoffe grösstentheils nicht dem Gewicht, sondern dem Volum nach verkauft und benutzt werden.

Verbrennungstemperatur. Von grossem Interesse für die Benutzung der Brennstoffe ist die Bestimmung der dadurch entstehenden Temperatur oder des pyrometrischen Wärmeeffekts. Wegen Mangel an geeigneten Pyrometern lässt sie sich nur durch Rechnung und zwar nur unter folgenden Voraussetzungen bestimmen:

Die Produkte der Verbrennung nehmen sämmtliche entwickelte Wärme auf. Die Temperatur des Brennstoffs und der Luft (des Sauerstoffs) ist vor der Verbrennung = 0°, und der Druck der letzteren = 760 Mm. Die specifische Wärme der Verbrennungsprodukte ist bei den verschiedenen Temperaturen dieselbe.

Verbrennungstemperatur in reinem Sauerstoff.

a. *Kohlenstoff.* 1 Th. Kohlenstoff liefert 7800 W.E., d.h. soviel Wärme, dass 1 Th. Wasser dadurch um 7800° erhitzt werden würde. Diese Temperatur vertheilt sich aber auf 3⅔ Th. Kohlensäure, welche auf $\frac{7800}{3\frac{2}{3}} = 2127°$ erhitzt werden würden, wenn die specifische Wärme der Kohlensäure gleich der des Wassers wäre. Da sie aber viel kleiner, nämlich nur = 0,2164 von der des Wassers ist, so wird die Temperatur der Kohlensäure weit höher sein, nämlich

$$\frac{7800}{3\frac{2}{3} \cdot 0{,}2164} = 9830°.$$

Was aber für den Kohlenstoff gilt, gilt auch für den Wasserstoff und andere brennbare Körper:

Die Verbrennungstemperatur ist gleich der in Wärmeeinheiten ausgedrückten Heizkraft, dividirt durch das Produkt aus der Menge des Verbrennungsprodukts und dessen specifischer Wärme.

b. *Wasserstoff.* Die Rechnung ist dieselbe, nur hat man von den Wärmeeinheiten die latente Wärme von 9 Th. Wasserdampf von 100° abzuziehen, welche nach *Regnault* 537° beträgt. Die Verbrennungstemperatur würde also, wenn die spec. Wärme des Wasserdampfs = 0,475 ist,

$$\frac{34600 - 9 \cdot 537}{9 \cdot 0{,}475} = 6963°$$

sein.

Hiernach ist die Verbrennungstemperatur des Wasserstoffs in Sauerstoff viel niedriger als die des Kohlenstoffs, beide verhalten sich etwa wie 1 : 1,4, während ihre Heizkraft sich umgekehrt = 4½ : 1 verhält.

Die Verbrennung erfolgt aber für gewöhnlich nicht in Sauerstoff, sondern in atmosphärischer Luft. Die Verbrennungstemperatur fällt deshalb niedriger aus, weil der Stickstoff sich mit der Kohlensäure oder dem Wasserdampf in die entwickelte Wärme theilt. Bei der Berechnung kommt also die Menge des Stickstoffs und seine specifische Wärme in Anschlag.

Die atmosphärische Luft enthält Sauerstoff und Stickstoff in dem Gewichtsverhältniss von 23 : 77 d. h. nahezu von $1 : 3\frac{1}{3}$. Wenn also 1 Th. Kohlenstoff verbrennt, so werden $2\frac{2}{3} \cdot 3\frac{1}{3} = 8\frac{8}{9}$ Th. Stickstoff sich mit den $3\frac{2}{3}$ Th. Kohlensäure vermischen. Die spec. Wärme des Stickstoffs ist = 0,244.

Hiernach ist die Verbrennungstemperatur des Kohlenstoffs in atmosphärischer Luft

$$\frac{7800}{3\frac{2}{3} \cdot 0{,}2164 + 8\frac{8}{9} \cdot 0{,}244} = 2609^\circ.$$

Es verhalten sich aber die Zahlen 9830 und 2609 = 3,8 : 1.

Es ist klar, dass derartige Berechnungen in der Praxis nicht in aller Strenge sich bewähren können. So findet man z. B. die absolute gleichwie die specifische Heizkraft aller wasserstoffhaltigen Brennmaterialien bei metallurgischen Operationen niedriger als sie sein sollte, weil der entstandene Wasserdampf im Ofenraum nicht condensirt wird, mithin die sämmtliche latente Wärme fortführt, welche er enthält.

Eine merkwürdige Erscheinung bietet das Kohlenoxydgas dar, welches bekanntlich entsteht, indem Kohlensäure noch ebensoviel Kohlenstoff aufnimmt, als sie schon enthält. Aus den älteren Versuchen von Dulong, und den neueren von Favre und Silbermann berechnet sich nämlich seine Verbrennungstemperatur in atmosphärischer Luft = 2828°*), mithin höher als die des Kohlenstoffs selbst. 1 Th. Kohlenstoff verbindet sich mit $1\frac{1}{3}$ Th. Sauerstoff zu $2\frac{1}{3}$ Th. Kohlenoxyd, dessen spec. Wärme = 0,288 ist. Hieraus kann man berechnen, dass beim Verbrennen von 1 Th. Kohlenstoff zu Kohlenoxyd eine Temperatur von nur 1310° erzeugt wird. Da nun z. B. beim Eisenhohofenprozess sich eine grosse Menge Kohlensäure in Kohlenoxydgas verwandelt, welches gleiche Temperatur mit dem direkt entstandenen haben muss, so wird an der Stelle des Ofenschachts, wo jene Umwandlung erfolgt, ein Sinken der Temperatur von 2600° auf 1310°, d. h. um 1300° stattfinden.

Diese Annahmen gelten natürlich nur für den Fall, dass über-

*) S. Scheerer's Lehrb. der Metallurgie. I. S. 386.

haupt beim Verbrennen von Kohlenstoff eine direkte Bildung vo
Kohlenoxyd stattfindet, was schwer zu beweisen ist.

Die Verbrennungstemperatur brennbarer Gase (Gichtgase un
Generatorgase) hat Scheerer*) zu 1600—1900° berechnet.

In neuerer Zeit hat man gesucht, die Verbrennungstemperatu
der Brennstoffe bei Hüttenprozessen dadurch zu erhöhen, da
man die zur Verbrennung dienende Luft zuvor erhitzte, und e
hat die Anwendung des heissen Windes beim Eisenhohofen ba
eine allgemeine Verbreitung erfahren. (S. Eisen.) Andererseit
ist darauf hingewiesen worden, dass eine Vermehrung des Druck
unter welchem die Verbrennung erfolgt, einen ähnlichen Effe
haben werden.**)

Holz.

Das Holz besteht im Wesentlichen aus der eigentlichen Holz-
faser, einer veränderlichen Menge Wasser und einer sehr klei-
nen Menge Saftbestandtheile. Die Holzfaser, welche be
allen Holzarten gleich ist, enthält 50 pCt. Kohlenstoff, 6 pC
Wasserstoff und 44 pCt. Sauerstoff nebst etwas Stickstoff.

Der Wassergehalt des Holzes ist sehr bedeutend. Frisch-
gefälltes Holz enthält 18—50 pCt. Wasser; lufttrocknes allerdings
weniger, doch ändert sich die Quantität je nach dem Feuchtig-
keitszustande der Luft und der Zeitdauer des Aufbewahrens, be-
trägt aber im Durchschnitt immer noch 18—20 pCt. Nach de
Versuchen von Brix betrug der Wassergehalt des Holzes von

Birken	12,8 pCt.	
Erlen	14,7 „	
Kiefern	15,6 „	—16,1 pCt.
Eichen	18,7 „	
Rothbuchen, alt . .	22,2 „	
„ , jünger .	14,3 „	

Diese Hölzer waren einige Wochen an einem geschützten Orte auf-
bewahrt worden. Erst durch anhaltendes Trocknen bei 120° lässt
sich dieses hygroskopische Wasser fortschaffen. Die geringere
Wirksamkeit nassen Holzes beruht theils auf seinem geringeren
Gehalt an wirklicher Holzsubstanz, theils darauf, dass das ver-
dampfende Wasser eine gewisse Menge Wärme bindet.

Die Saftbestandtheile sind theils organischer, theils un-
organischer Natur. Jene sind verschieden, so z. B. Harz in Na

---

*) A. a. O. S. 360.

**) Heinz, Steinheil und Exter: Polytechn. Centralbl. 1855. S. 1368.

delhölzern, Gerbsäure im Eichenholz; ihre Menge ist aber immer unbedeutend. Die unorganischen Bestandtheile des Holzes bleiben nach dem Verbrennen als Asche zurück, und bestehen aus Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Eisen, Mangan, Phosphorsäure, Kieselsäure, Schwefelsäure, Chlor, von denen die Basen theilweise an Kohlensäure gebunden sind. Die Menge der Asche beträgt bei lufttrocknem Holz im Durchschnitt 1 pCt.; sie ist in den Aesten und Zweigen, besonders aber in den Blättern grösser als im Stamm. Nach Brix gaben die obengenannten Hölzer folgende Aschenmengen: Birken $1{,}0$ pCt., Erlen $0{,}95$, Kiefern $0{,}46 - 1{,}92$, Eichen $1{,}18$, älteres Buchenholz $1{,}43$, jüngeres $1{,}39$ pCt.

Die Brennbarkeit der Hölzer hängt von der Struktur ab, und weiche Hölzer, d. h. solche mit gröberen Zellen und Gefässen, vorzüglich Nadelhölzer (wegen ihres Harzgehalts) sind leichter verbrennlich, als harte.

Die absolute Heizkraft der verschiedenen Hölzer ist bei gleichem Wassergehalt fast gleich gross. 1 Th. lufttrocknes Holz reducirt nach Winkler's Versuchen im Mittel 14 Th. Blei, wonach seine Heizkraft, die des Kohlenstoffs = 1 gesetzt, $= \frac{14}{34{,}53} = 0{,}40$ ist. Dies stimmt mit den S. 56 angeführten Resultaten ziemlich gut überein, wonach 1 Th. lufttrocknes Holz 27 Th., 1 Th. getrocknetes 36 Th. Wasser zum Kochen erhitzt, so dass die Heizkraft von jenem $= \frac{27}{78} = 0{,}34$, von diesem $= \frac{36}{78} = 0{,}46$ sein würde.

Die Versuche von Brix über die Heizkraft einiger Hölzer, deren Wasser- und Aschengehalt zuvor angeführt wurde, sind in nachfolgender Tabelle enthalten, in welcher a. das Gewicht von 1 Klafter = 108 Kubikfuss in Pfunden, b. die Menge Wasser in Pfunden angiebt, welche durch Verbrennung von 1 Pfund Holz in Dampf von 110—115° verwandelt wird, c. diese Grösse für 1 Klafter Holz ausdrückt.

	a.	b.	c.
Birken	2780 ℔	$3{,}72$ ℔	10342 ℔
Erlen	2335	$3{,}84$	8966
Kiefern	2500—2650	$3{,}69$—$4{,}13$	9225—10945
Eichen	3125	$3{,}54$	11063
altes Rothbuchen .	3100	$3{,}39$	10509
jüngeres Rothbuchen	3100	$3{,}49$	10819

Wenn man Wasser und Asche in Abzug bringt, so verhalten sich die Dampfmengen in b = $4{,}29 : 4{,}55 : 4{,}71$ *) : $4{,}41 : 4{,}44 : 4{,}14$.

---

*) Mittelzahl.

Bei der gleichen chemischen Natur der Holzfaser sollte man eine grössere Uebereinstimmung dieser Zahlen erwarten.

Die specifische Heizkraft muss sich wie das spec. Gewicht der Hölzer verhalten, welches letztere schwer zu bestimmen ist, aber zwischen 1,1 und 1,5 zu liegen scheint.

Um eine grössere Wirkung zu erhalten, muss das Holz gut getrocknet werden, was oft in der Nähe der Oefen geschieht. Noch vollständiger wird die Feuchtigkeit durch ein stärkeres Erhitzen, Darren, entfernt, was in besonderen Darröfen, gemauerten Räumen, erfolgt.

Holzkohle.

Das Holz, als organischer Körper, zersetzt sich beim Erhitzen, liefert zahlreiche flüchtige Zersetzungsprodukte, und hinterlässt, wenn die Luft keinen oder nur einen beschränkten Zutritt hat, einen Theil des Kohlenstoffs als Kohle (natürlich sammt den Aschenbestandtheilen). Jene flüchtigen Produkte verdichten sich zum Theil zu einer Flüssigkeit, zum Theil gehen sie in Gasgestalt fort. Die flüssigen bestehen aus einer schweren dickflüssigen dunklen (Holztheer) und einer leichteren wässerigen Substanz. Der Holztheer ist ein Gemenge von eigenthümlichen Oelen und Harzen, und enthält ausserdem Kreosot, Paraffin u. s. w. Die wässerige Flüssigkeit reagirt sauer, und besteht hauptsächlich aus Wasser, welches Essigsäure und Holzgeist aufgelöst hat. Die Gase sind ein Gemenge von Kohlenoxyd, Kohlensäure, Grubengas und Wasserstoffgas. Es sind also Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, von Kohlenstoff und Wasserstoff, von Kohlenstoff und Sauerstoff und von Wasserstoff und Sauerstoff, welche sich bei der trocknen Destillation des Holzes bilden. Hieraus folgt, dass sämmtlicher Wasserstoff und ein grosser Theil des Kohlenstoffs, der beiden brennbaren Elemente, bei der Holzverkohlung verloren gehen. Erfahrungsmässig liefert dieser Prozess, im Grossen ausgeführt, 24—26 pCt. vom Gewicht des Holzes an Kohle, während doch, bei einem Gehalt der Holzfaser von 50 pCt. Kohlenstoff, in lufttrocknem Holze 40 pCt. von diesem enthalten sind. Es werden also nur $\frac{5}{8}$ des Kohlenstoffgehalts an Kohle gewonnen.

Die Verkohlung in Meilern ist eine trockne Destillation des Holzes bei beschränktem Luftzutritt, eine langsam sich verbreitende Verbrennung, wobei die Hauptaufgabe darin besteht, den Zutritt der Luft so zu reguliren, dass nicht unnöthigerweise Kohle

verbrenne. Zu dem Ende muss der Prozess so geleitet werden, dass der Luftstrom von dem kalten nach dem brennenden Theile jedes Stückes gerichtet ist, und da Kohlensäure und Wasserdampf, mit glühender Kohle in Berührung, einen Theil derselben fortnehmen, so müssen die gasförmigen Produkte möglichst wenig durch die glühenden Theile des Meilers ihren Abzug finden. Ueberhaupt muss die Verkohlung langsam vor sich gehen, da eine schnell gesteigerte Hitze die Bildung kohlenstoffreicherer Produkte bedingt, und man in diesem Fall gar nur 15 pCt. Kohle erhalten kann.

Nach den Untersuchungen von Ebelmen enthalten die Gase der Kohlenmeiler etwa 25 pCt. Kohlensäure, 7 pCt. Kohlenoxyd, 10 pCt. Wasserstoff und 58 pCt. Stickstoff.

Die Verkohlung bei Luftausschluss, z. B. in dem in Schweden üblichen Verkohlungsofen von Schwarz, wo die Verkohlung durch erhitzte Gase erfolgt, die keinen freien Sauerstoff enthalten, gestattet, Holz zu verkohlen, dessen Form und Qualität es zur Meilerverkohlung unbrauchbar macht. Diese Methode giebt weder mehr noch bessere Kohle als die Meilerverkohlung, erlaubt aber die vollständige Gewinnung der Destillationsprodukte (des Theers und Holzessigs).

Die Zersetzung des Holzes beginnt bei etwa 220°, es entwickelt Gase und Dämpfe, bräunt sich zuerst und schwärzt sich dann. Aber selbst die in heller Rothglühhitze dargestellte Holzkohle der Meiler etc. ist, abgesehen von der Asche, nicht reine Kohle, sondern enthält noch Wasserstoff und Sauerstoff. Dies beweisen unter anderen folgende Analysen:

1a. Von Pappelholz, im Meiler dargestellt. Bei 150° getrocknet, wobei sie 5,2 pCt. Wasser verlor. Ebelmen.

1b. Von Pappelholz, im Kleinen dargestellt. Werther.

2a. Von jungem Eichenholz; Meilerkohle. Wasserverlust 6 pCt. Ebelmen.

2b. Eichenkohle. Wie 1b. Werther.

3. Von Buchenholz; Meilerkohle. Nach Abzug von 7,23 pCt. Wasser. Faisst.

4. Erlenkohle.
5. Lindenkohle.
6. Weidenkohle.
7. Faulbaumkohle. *)

} Werther.

*) d. h. von Rhamnus Frangula.

	1a.	1b.	2a.	2b.	3.
Kohlenstoff . .	87,22	87,48	87,68	88,2	92,81
Wasserstoff . .	3,20	2,92	2,83	2,8	2,51
Sauerstoff . .	8,72	7,54	6,43	7,4	1,53
Asche	0,86	2,06	3,06	1,6	3,15

	4.	5.	6.	7.
Kohlenstoff . .	90,96	87,30	89,87	90,93
Wasserstoff .	2,60	2,65	2,94	3,03
Sauerstoff . .	4,82	6,55	5,53	4,48
Asche . . .	1,62	3,50	1,66	1,56

Oder nach Abzug der Asche:

	1a.	1b.	2a.	2b.	3.
Kohlenstoff . .	87,98	89,32	90,45	89,63	95,83
Wasserstoff . .	3,23	2,98	2,92	2,85	2,59
Sauerstoff . .	8,79	7,70	6,63	7,52	1,58

	4.	5.	6.	7.
Kohlenstoff . .	92,46	90,47	91,39	92,37
Wasserstoff .	2,64	2,75	2,99	3,08
Sauerstoff . .	4,92	6,78	5,62	4,55

Hiernach enthält die Holzkohle im Durchschnitt 90 pCt. Kohlenstoff, 3 pCt. Wasserstoff und 7 pCt. Sauerstoff.

Je niedriger die Temperatur beim Verkohlen des Holzes ist, um so grösser ist die Ausbeute an Kohle, aber um so niedriger ihr Kohlenstoffgehalt. Nach Violette geben die verschiedenen Hölzer, bei 300° verkohlt, zwischen 30 und 54 pCt. Kohle, deren Zusammensetzung nach demselben für einige der wichtigsten Arten folgende ist:

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.	Asche.
(1) Pappel . .	68,74	4,87	25,54	0,85
(2) Eichen . .	67,42	4,10	28,48	0,20
(4) Erlen . .	68,17	5,51	25,73	0,59
(5) Linden . .	69,83	5,45	23,02	1,70
(6) Weiden . .	68,90	5,13	24,63	1,33
(7) Faulbaum .	73,24	4,25	21,96	0,57
Birken . .	71,13	4,55	23,55	0,76
Eschen . .	70,40	4,54	24,37	0,69

Der in der Holzkohle enthaltene Wasserstoff und Sauerstoff lässt sich durch wiederholtes und längeres Ausglühen in der stärksten Hitze nicht vollständig entfernen. Jede gute Holzkohle giebt beim Glühen in verschlossenen Gefässen eine gewisse Menge brennbarer Gase, deren Quantität mit der Dauer und Stärke des Glühens abnimmt, deren Bildung aber eigentlich nie aufhört. Nach

Violette soll Kohle, bei 400° dargestellt, 5 pCt., solche, bei 1500° dargestellt, 1 pCt. Gas liefern.

Bunsen und Playfair fanden die Zusammensetzung des Gasgemenges, welches gute Holzkohlen beim Ausglühen in verschlossenen Gefässen geben, wie folgt:

	Eichenkohle.	Buchenkohle.	Tannenkohle.
Kohlensäure . .	19,58	23,65	15,96
Kohlenoxyd . .	20,57	15,96	13,62
Grubengas . .	20,75	11,00	20,32
Wasserstoff . .	39,10	49,39	50,10

Bei derartigen Versuchen ist die Kohle zuvor vollständig zu trocknen, besonders aber ist zu bedenken, dass die Bildung dieser Gase wohl nicht blos dem Gehalt der Kohle an Wasserstoff und Sauerstoff, sondern auch dem absorbirten atmosphärischen Sauerstoff zuzuschreiben ist.

Violette will gefunden haben, dass die Holzfaser beim Erhitzen in vollkommen verschlossenen Gefässen zwischen 300 und 400° schmilzt, und gleich manchen schmelzenden Steinkohlen eine poröse metallglänzende Kohle giebt.

Das specifische Gewicht der Holzkohle ist sehr schwer zu bestimmen. Lassen wir den etwas wechselnden Aschengehalt ausser Acht, so ist das wahre spec. Gewicht nur an feingepulverten Kohlen nach Entfernung aller in den Poren eingeschlossenen Luft zu bestimmen. Sodann hängt es von der Art des Holzes und von der Temperatur und Dauer des Verkohlungsprozesses ab, da die Holzkohle um so dichter ist, je stärker und länger sie geglüht wurde. Die Versuche von Werther ergaben das wahre spec. Gewicht von

Pappelkohle	= 1,45
Lindenkohle	= 1,46
Erlenkohle	= 1,49
Eichenkohle	= 1,53
Faulbaumkohle	= 1,53
Weidenkohle	= 1,55
Im Mittel also	= 1,5

Nach Violette ist es für Holzkohle, dargestellt bei folgenden Temperaturen:

300° = 1,4
350° = 1,5
1000° = 1,8,

und es soll nach demselben die dem Schmelzpunkt des Platins

ausgesetzte Kohle ein spec. Gewicht von 2,0 (ausgeglühter Kienruss 2,3) haben.

Für die Praxis ist das scheinbare specifische Gewicht, d. h. dasjenige weit wichtiger, welches die Dichte der Kohle einschliesslich der in ihren Poren eingeschlossenen Luft angiebt. Aeltere Versuche von Hassenfratz ergeben dasselbe = 0,1—0,2; nach Erfahrungen auf Hüttenwerken wiegt 1 Kubikfuss Kiefernkohle 11—11,6 ℔, 1 Kubikfuss Eichen- oder Buchenkohle 14—15 ℔, wonach das scheinbare spec. Gewicht jener = 0,16—0,17, dieser = 0,20—0,23 ist.

Der Aschengehalt der Holzkohle, welcher sich aus dem des Holzes und der Menge der Kohle ergiebt, schwankt nach dem oben Angeführten zwischen 1 und 3,5 pCt.

Der Wassergehalt der Kohle hängt von ihrer Struktur, ihrer Dichte und der Art des Aufbewahrens, also dem Wassergehalt der Luft ab. Je dichter die Kohle, d. h. je höher die Temperatur bei ihrer Darstellung war, um so weniger hygroskopisch ist sie. Im gepulverten Zustande absorbirt sie ungefähr doppelt so viel Wasserdampf. Gewöhnliche gute Holzkohle scheint im Mittel 12 pCt. Wasser zu enthalten.

Die absolute Heizkraft der Holzkohle ist nach S. 55 zwischen 71,67 und 80,8 gefunden worden, d. h. bezogen auf reinen Kohlenstoff = 0,92—1,03. Holzkohle reducirt in der Berthier'schen Probe 29—30 Th. Blei, was eine Heizkraft von 0,84—0,87, bezogen auf Kohlenstoff, ergeben würde, wenn ein solcher Vergleich überhaupt zulässig wäre.

Nach Brix verwandelt 1 ℔ Kiefernkohle (welche 10,5 pCt. Wasser und 2,7 pCt. Asche enthält, und von der 1 Tonne = 3 Scheffel 64 ℔ wiegt) 6,78 ℔ Wasser in Dampf, was für 1 Tonne 434 ℔ ausmacht. Für 1 Th. wasser- und aschenfreie Kohle würden 7,8 Th. Wasserdampf in Rechnung kommen. Wenn nun letztere Zahl für Kiefernholz 4,7 beträgt, so verhält sich danach die absolute Heizkraft des Holzes und der Kohle = 1 : 1⅔ = 3 : 5.

Die specifische Heizkraft der Holzkohle ist für das wahre spec. Gewicht 1,5 = 0,63—0,70, bezogen auf Kohlenstoff, für das scheinbare jedoch viel geringer und, wie es scheint, stets geringer als die des betreffenden Holzes.

Die Verbrennungstemperatur der trocknen Holzkohle berechnet Scheerer zu 2450°, die der 12 pCt. Wasser enthaltenden zu 2365°.

Man hat mehrfach versucht, bei Hüttenprozessen von halb-

verkohltem Holz oder von Rothkohle (charbon roux) Anwendung zu machen, deren Darstellung in verschlossenen Gefässen bei einer Temperatur von etwa 300° erfolgt, und wozu man sich gusseiserner Kasten oder Cylinder bedient, die von stark erhitzten Wasserdämpfen umgeben sind. Wir haben schon oben (S. 66) die Zusammensetzung solcher Kohlen mitgetheilt, und fügen hier hinzu, dass die bei 270° bereitete Rothkohle von Faulbaumholz nach Violette 70,45 pCt. Kohlenstoff, 4,64 Wasserstoff, 24,19 Sauerstoff und 0,85 Asche enthält.

Nach den vorhandenen Untersuchungen ist das Gewichtsverhältniss von Wasserstoff : Sauerstoff
in der reinen Holzfaser . . . = 1 : 8
im Holz und in der Rothkohle . = 1,1 : 8 = 1 : 7,27
„ „ Schwarzkohle = 3,5 : 8 = 1 : 2,3

Werther: Journ. f. pr. Chem. Bd. 61. S. 21. Violette: Jahresbericht von Liebig u. Kopp. 1851. S. 738. 1853. S. 760.

Torf.

Der Torf ist eine umgewandelte Pflanzensubstanz neuerer Bildung, und da dieselbe mit dem Boden gemengt sich absetzte, so ist die Wirksamkeit des Torfs und die Aschenmenge, welche er beim Verbrennen giebt, sehr verschieden.

Die besseren Torfarten geben eine intensive und lange anhaltende Hitze, und eignen sich zu allen Arten Flammenfeuerung, namentlich zu offenen Glüh- und Schweissfeuern, sind aber ihrer geringen Festigkeit wegen in Schachtöfen nicht zu gebrauchen.

Lufttrockner Torf enthält mehr Wasser als Holz, nämlich 25—50 pCt. Die rein organische Substanz besteht aus ungefähr 60 pCt. Kohlenstoff, 6 pCt. Wasserstoff und 34 pCt. Sauerstoff, unterscheidet sich also durch grösseren Kohlenstoffgehalt von der Holzfaser.

Die Asche variirt von 1—30 pCt., und ist von der Holzasche durch das Fehlen der kohlensauren Alkalien sehr verschieden. Kalkerde, Thonerde, Eisenoxyd, Kieselsäure, Kohlensäure, oft auch schwefelsaurer Kalk sind ihre Hauptbestandtheile, und Phosphorsäure, gebunden an eine jener Basen, ist fast immer vorhanden.*)

Das specifische Gewicht der reinen Torfsubstanz ist nicht bekannt; das der verschiedenen Torfarten liegt nach Karmarsch

*) Analysen von Torfaschen s. in Percy's Metallurgie. I. 80.

zwischen 0,1 und 1,0. Die absolute und die specifische Heizkraft des Torfs lassen sich im Allgemeinen gar nicht angeben; jene soll (S. 56) etwa $\frac{1}{3}$ von der des Kohlenstoffs sein. Brix untersuchte drei Sorten von Linumer Torf, von welchem grosse Mengen in Berlin verbraucht werden, und fand

	Wasser.	Asche.	Gewicht eines Klafters = 138,4 Kubikfuss.	1 ℔ bildet	1 Klafter Wasserdampf.
Nr. 1.	29,0 pCt.	7,62 pCt.	3300 ℔	3,02 ℔	9966 ℔
Nr. 2.	38,3	6,87	2800	2,81	7868
Nr. 3.	27,2	6,07	2200	3,43	7546

Auf wasser- und aschenfreie Substanz berechnet, würde 1 ℔ = 4,76 — 5,13 — 5,14 Wasserdampf sein.

Man hat in neuerer Zeit den Werth des Torfs theils durch Darren, theils durch Reinigen und Pressen zu steigern gesucht; wenn die Kosten derartige Prozesse gestatten, so liefern sie ein für viele Zwecke vortreffliches Brennmaterial.

Selbst die Torfkohle lässt sich nicht gut in Schachtöfen, wohl aber in Flammöfen recht gut benutzen. Man stellt sie gleichfalls in Meilern, Gruben oder Oefen dar.

Braun- und Steinkohlen.

Diese beiden Arten fossiler Brennstoffe lassen sich nur geognostisch trennen, insofern man unter Braunkohlen alle solche versteht, welche jünger als die Kreide sind. Sie führen aber den Namen Kohle sehr mit Unrecht, da sie gleich dem Holz und Torf aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff (nebst einer kleinen Menge Stickstoff) bestehen. Selbst abgesehen von den Aschenbestandtheilen, ist aber ihre Zusammensetzung sehr variabel, der Kohlenstoffgehalt liegt zwischen 60 und 90 pCt., und obwohl die Braunkohlen in der Regel als Maximum nur 70 pCt. enthalten, so giebt es doch Varietäten beider Kohlenarten von gleicher Zusammensetzung.

Die organische Substanz unterscheidet sich wesentlich von der Holzfaser, und man kann sich, gestützt auf die vorhandenen Untersuchungen, vorstellen, dass sie aus letzterer entstanden sei durch Abscheidung von Kohlensäure, Kohlenwasserstoff, und den Elementen des Wassers.

Die Braunkohlen enthalten frischgefördert bis zu 50 pCt., lufttrocken noch bis zu 30 pCt. Wasser. Die Aschenmenge beträgt bei den besseren Sorten 1—10 pCt., steigt aber bei sehr

erdigen Kohlen auf 60 pCt. Ihre Bestandtheile sind im Allgemeinen die der Torfasche.

Von Brix wurde die Heizkraft einer böhmischen (a) und einer märkischen (Stückkohle von Rauen bei Fürstenwalde) Braunkohle (b) untersucht.

	Wasser.	Asche.	Gewicht einer Tonne = 4 Scheffel.	1 ℔ bildet	1 Tonne Wasserdampf.
a.	28,7 pCt.	10,67 pCt.	296 ℔	3,87 ℔	1145 ℔
b.	47,7	3,31	300	2,16	648

Von der Anwendung der Braunkohle bei metallurgischen Operationen gilt das beim Torf Gesagte, allein die sogenannte Pechkohle, welche den Steinkohlen am nächsten steht, ist in neuerer Zeit mit grossem Vortheil in Flamm- und Schweissöfen benutzt worden.

Die Steinkohlen zerfallen nach ihrem Verhalten in der Hitze (d. h. beim Ausschluss der Luft) in Sandkohlen und Backkohlen. Die ersteren sind unschmelzbar, die letzteren schmelzen und geben eine zusammengebackene poröse metallglänzende Kohle (Koak), wie alle beim Verkohlen schmelzende organische Körper. Ausserdem finden sich Steinkohlen, welche zwischen jenen beiden stehen, und Sinterkohlen heissen. Nach Lampadius sind die Backkohlen durch die Beimengung eines schwarzen schmelzbaren Bitumens charakterisirt, welches durch Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff sich ausziehen lässt, und das Verhalten dieser Kohlen in der Hitze bestimmt. Andererseits pflegt man anzunehmen, dass jenes Verhalten der Steinkohlen in einer gewissen Beziehung zu ihrer Zusammensetzung stehe, insofern die sogenannten fetten oder Backkohlen nicht blos die relativ kohlenstoffreichsten, sondern auch die sauerstoffärmsten sind. Dies zeigt sich in dem Verhältniss des Wasserstoffs, dessen Menge fast constant 5 pCt. beträgt, zum Sauerstoff, der von 5—18 pCt. steigt. Frühere Analysen, wie z. B. die von Regnault, schienen nun zu zeigen, dass die Backkohlen höchstens 8—10 pCt. Sauerstoff enthalten, und dass mit der Zunahme dieses Elements und der Abnahme des Kohlenstoffs die Eigenschaft des Backens abnimmt, so dass Kohlen mit 12 pCt. Sauerstoff Sinterkohlen, und noch sauerstoffreichere stets Sandkohlen sind. Allein diese Ansicht wird gerade durch neuere sorgfältige Analysen nicht bestätigt (Stein, sächsische Steinkohlen), und man kennt Steinkohlen von fast gleicher Zusammensetzung und dennoch sehr verschiedenem Verhalten in der Hitze.

Von der Natur und Menge der Asche gilt das bei den Braunkohlen Angeführte. Schwefeleisen (Schwefelkies) und die durch Oxydation desselben entstehenden Sulfate des Eisens sind in den Steinkohlen und deren Asche oft sehr reichlich enthalten und von bedeutendem Einfluss auf die technische Anwendung jener.

Der Wassergehalt scheint im Mittel 5 pCt., im Maximo 12 pCt. zu betragen.

Die absolute Heizkraft der Steinkohlen, bezogen auf die des reinen Kohlenstoffs, ergiebt sich aus zahlreichen Versuchen von Berthier und Karsten, wonach sie 21—31 Th. Blei reduciren, zu 0,62 bis 0,92, und ist bei

Sandkohle im Mittel = 0,78
Sinterkohle „ „ = 0,82
Backkohle „ „ = 0,85

Wir geben hier aus der S. 59 angeführten Arbeit von Brix eine Uebersicht der Resultate von preussischen Steinkohlen, deren Zusammensetzung und Verhalten in der Hitze zum Theil von Karsten schon früher untersucht worden war.

	Wasser.	Asche.	Gewicht einer Tonne = 4 Scheffel. ℔	1 ℔ verwandelt Wasser in Dampf. ℔	1 Tonne verwandelt Wasser in Dampf. ℔
Oberschlesien	1,4—7,1	1,9—10,2	326—371	6,1 —7,38	2166—2738
Waldenburg	1,8—4,3	2,5— 5,7	361—370	7,0 —7,7	2587—2826
Wettin . .	0,6	11—12	384—398	7,65—8,04	3045—3087
Essen . .	1,4—1,9	2,7— 4,5	386—400	6,45—8,00	2489—3156
Bochum . .	1,6—2,9	2,9— 5,1	372—396	7,18—8,45	2853—3212
Eschweiler .	0,8—1,0	1,8— 8,2	350—407	8,16—8,93	3126—3323
Saarbrücken	1,0—5,1	1,1— 9,5	336—388	6,66—7,83	2431—2960
Engl. Steink.	0,3—1,7	3,4— 5,6	391	7,47—7,65	2920—2992

Sehr ausführliche Untersuchungen sind in neuerer Zeit mit den Steinkohlen Sachsens angestellt worden. Zunächst verdanken wir Stein eine Reihe von Versuchen über die Kohlen von Zwikkau und dem Plauenschen Grunde, wobei das specifische Gewicht, der Wassergehalt, die Zusammensetzung, Aschenmenge und die Ausbeute an Koaks (nach Versuchen im Grossen) bestimmt sind. Die Heizkraft wurde aus der Zusammensetzung berechnet, und $\frac{4}{5}$ davon als praktische Heizkraft angenommen, was, wie wir weiterhin sehen werden, mit den direkten Versuchen sehr gut übereinstimmt.

	Spec. Gew.	Wasser.	Asche.	1 ℔ verwandelt n ℔ Wasser von 0° in Dampf von 100°
Zwickau	1,2	4,5—9 pCt.	0,7— 8 pCt.	6,4—8,4 ℔
Pl. Grd.	1,3	1,5—5	7 —37	2,2—7,2

Noch ausführlicher ist eine spätere Arbeit von E. Hartig, welche die Analysen von 50 Kohlenarten enthält. Die Verkehrseinheit, 1 Scheffel = 7900 sächs. Kubikzoll wiegt im Mittel:

Zwickauer Kohlen	152 ℔
Plauensche „	178
Flöha „	198

und zum Vergleich

Preussische Steinkohlen	164
Englische „	185
Amerikanische „	170
Böhm. Braunkohlen	143

Vergleicht man diese Zahlen mit dem spec. Gewicht, so ergiebt sich, dass beim Messen der Kohlen $\frac{4}{5}$ des Raums von ihnen ausgefüllt werden.

Die Heizkraft wurde durch Verbrennung unter dem Dampfkessel einer Fabrik bestimmt, wobei der Kohlenverbrauch, die Verbrennungszeit, die Temperatur der abziehenden Gase u. s. w. ermittelt wurden. Der Dampf hatte eine höhere Spannung. Als Einheit der Verdampfungskraft diente die Wärmemenge, welche 1 ℔ (0,5 Kilogramm) Wasser von 0° in gesättigten Dampf von 150° verwandelt. Sie ist = 652 Wärmeeinheiten (während sie bei den Versuchen von Brix = 641 W. E. ist).

Das Resultat ist, dass 1 ℔ Zwickauer oder Plauensche Kohle im Durchschnitt 8,2 ℔ Wasser in Dampf von 150° verwandelt. Will man diese Zahl mit denen von Brix vergleichen, so muss man sie mit 0,923 multipliciren, und erhält dann 7,5.

Ein Vergleich der aus der Zusammensetzung der Kohlen berechneten Heizkraft und der direkt gefundenen ergab letztere = 0,67 von jener, wodurch Stein's Annahme eine Bestätigung erfährt.

Hartig giebt bei dieser Gelegenheit eine aus seinen Versuchen abgeleitete technische Werthbestimmung der Steinkohlen. Ist nämlich a die Menge der Asche und Schlacken, der man 5 pCt. für Flugasche hinzurechnet, b der Wassergehalt, durch Trocknen über 100° bestimmt, so ist V, oder die Pfunde Dampf von 150°, die 1 ℔ Kohle aus Wasser von 0° bildet,

$$V = \frac{8{,}2\,(100 - a - b) - b}{100}$$

Kennt man das mittlere Gewicht eines Scheffels, so multiplicirt man V mit dieser Zahl und erfährt so den relativen Werth eines Scheffels Kohle.

Z. B. sei für eine Kohle von

	a	b	1 Scheffel
Zwickau . . .	9	18	154 ℔
Plauen . . .	30	6	175

so verhält sich der Werth beider wie

$$154\left(\frac{8{,}2\,(100-9-18)-18}{100}\right):175\left(\frac{8{,}2\,(100-30-6)-6}{100}\right)$$

d. h. = 919 : 917 = 1 : 1.

Da das spec. Gewicht der Steinkohle im Mittel etwa = 1,3 sein möchte, so ist ihre spec. Heizkraft = 1,0 — 1,1.

Die Verbrennungstemperatur der Steinkohlen ist nach Scheerer's Berechnung 2160° bis 2220°.

Braun- und Steinkohlen zeigen ein ähnliches Verhalten in der Hitze, doch sind bis jetzt nur bei letzteren die Zersetzungsprodukte von grösserer Wichtigkeit. Gleich wie beim Holze erhält man tropfbarflüssige Produkte, nämlich theils einen Theer, der eigenthümliche Stoffe, wie z. B. Naphthalin, enthält, und eine durch Ammoniakgehalt alkalische wässerige Flüssigkeit, so wie gasförmige, welche bei den Backkohlen durch einen wesentlichen Gehalt an schweren Kohlenwasserstoffen zur Gasbeleuchtung tauglich werden.

Die zurückbleibende Kohle führt den Namen Koak. Die Koaks der Backkohlen, deren organische Masse schmilzt, hat das poröse metallisch glänzende Ansehen, welches jeder Kohle aus schmelzenden organischen Körpern eigen ist.

Die Verkoakung von Stückkohlen erfolgt in Meilern oder Haufen, seltener in Oefen. Die Ausbeute an Koaks, durch die Zusammensetzung und den Aschengehalt bedingt, ist durchaus nicht so constant, wie bei der Holzkohle, die Erfahrung lehrt nur, dass sie bei Sandkohlen 60, bei Sinterkohlen 65, bei Backkohlen 70 pCt. im Durchschnitt beträgt.

Da die Steinkohlen fast allgemein etwas Schwefeleisen enthalten, so wird beim Verkoaken der Schwefel zum grossen Theil verflüchtigt, daher der Name Abschwefeln für diesen Prozess. Die Koaks enthalten zuweilen bis 10 pCt. Wasser, gewöhnlich jedoch viel weniger; ihr Aschengehalt beträgt, wenn sie bei Hüttenprozessen gebraucht werden sollen, höchstens 5 pCt. Ihre absolute Heizkraft liegt zwischen 0,85 und 0,92, während die speci-

fische im Mittel = 0,4 ist. Bei den Versuchen von **Brix** lieferte 1 ℔ Koaks von Steinkohlen der Königsgrube (Oberschlesien) bei einem Gehalt von 5,9 pCt. Wasser und 2,44 pCt. Asche (1 Tonne = 4 Scheffel = 230 ℔), 7,15 ℔ Dampf, 1 Tonne mithin 1644 ℔.

Den Steinkohlen sehr nahe steht der **Anthracit**, dessen Anwendung jedoch nur hie und da (z. B. in Wales, in den vereinigten Staaten) stattfindet. Er enthält noch mehr Kohlenstoff als jene, nämlich bis 96 pCt., ausserdem Wasserstoff und Sauerstoff (Stickstoff). Beim Erhitzen giebt er keine brenzlichen Destillationsprodukte. Er ist schwer entzündlich und hinterlässt in der Regel nur wenige Prozente Asche.

Karsten: Untersuchungen über die kohligen Substanzen des Mineralreichs und über die Zusammensetzung der in der Preussischen Monarchie vorkommenden Steinkohlen insbesondere. Dessen Archiv f. Bergbau u. s. w. Bd. 12. S. 1. und Bd. 14. S. 113.

Brix: s. S. 59.

Peters: über den Heizeffekt von Brennmaterialien. Berggeist. 1859.

Jansen: vergleichende Versuche über die Heizkraft von Steinkohlen. Ztschrft. f. d. Berg-, Hütten- und Salinenwesen. Bd. 11. S. 26.

Grundmann: chemische Untersuchungen von Steinkohlen Oberschlesiens. Ebendaselbst. Bd. 9. S. 198. 350. Bd. 10. S. 333.

Stein: chemisch-technische Untersuchung der Steinkohlen Sachsens. Leipzig 1857 (Auszug in der Berg- u. Hütt. Zeitg. 1857).

E. Hartig: Untersuchungen über die Heizkraft der Steinkohlen Sachsens. Leipzig 1860 (Auszug im Polytechn. Centralbl. 1860).

Gasförmige Brennstoffe.

Zwar sind überall brennbare Gase, welche sich aus dem Brennmaterial bilden, bei der Anwendung desselben wirksam, und oft selbst ausschliesslich, wie in Flammöfen, allein erst in neuerer Zeit hat man versucht, Brennstoffe, zumal von geringerer Qualität, durch Erhitzen bei beschränktem Luftzutritt zu zersetzen, und die entwickelten brennbaren Gase mittelst atmosphärischer Luft zu verbrennen. Insbesondere ist dieser Gegenstand für metallurgische Zwecke verfolgt worden, seit **Faber du Faur** die Gichtgase der Eisenhohöfen nützlich anwenden lehrte. Die Betrachtung, dass beim Verkohlen roher Brennstoffe viel Kohlenstoff und sämmtlicher Wasserstoff nutzlos verloren geht, dass geringere Qualitäten, Abgänge etc. gar nicht benutzt werden können, musste nothwendig die Idee anregen, jedes, auch das schlechteste Brennmaterial, durch eine Art trockner Destillation oder beschränkter Verbrennung zu zersetzen, um neben der Kohle noch Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff und Wasserstoffgas zu erhalten.

Erst seit wenigen Jahren versucht, ist diese **Anwendung** der Gase natürlich noch weit entfernt, vollkommen zu sein. Die Construktion der zur Gasbildung nöthigen Oefen lässt noch viel zu wünschen übrig. Das Fortreissen der Asche im Gasstrome, die Schwierigkeit, die Gase gleichmässig zu erzeugen, ihr Hervordringen und Explosionen zu verhindern, ihr Gehalt an Wasserdampf und manche andere Umstände sind noch in Betracht zu ziehen, ehe genau festgestellt werden kann, welchen Brennwerth ein Gas besitzt. Ist seine Zusammensetzung bekannt, so ergiebt sich die zu seiner Verbrennung erforderliche Luftmenge, wenn man weiss, dass

1 Vol. Kohlenoxyd	+ ½ Vol. Sauerstoff	=	1 Vol. Kohlensäure.
1 „ Grubengas	+ 2 „ „	=	1 „ „
1 „ Oelbild. Gas	+ 3 „ „	=	2 „ „
1 „ Wasserstoffgas	+ ½ „ „	=	1 „ Wasserdampf.

Nach den vorhandenen Untersuchungen, die indessen noch erweitert werden müssen, enthalten 100 Vol. des Gases

	von Holz	Torf
Kohlenoxyd	20—30	22
Wasserstoff	10—20	6—9.

Ausserdem ist wohl immer eine gewisse Menge Kohlenwasserstoff (Grubengas) vorhanden, worauf indessen die Untersuchung nicht Rücksicht genommen hat.

Die nicht brennbaren Bestandtheile der Gase bestehen in allen Fällen aus Kohlensäure und Stickgas (Wasserdampf).

Wenn man berechnet, wie viel Sauerstoff dem Gewichte nach solche Gase zur Verbrennung bedürfen, so lässt sich ihre absolute Heizkraft berechnen. Verglichen mit der des Kohlenstoffs, ist sie nach Scheerer*) für Holzgas im Mittel = 0,13, für Torfgas 0,092. Die specifische Heizkraft würde bei jenem = 0,000169, bei diesem = 0,00012 sein, so dass sie mithin sehr gering ist. Die Verbrennungstemperatur würde resp. 1712° und 1525° betragen.

*) Unter Annahme der von Dulong gegebenen Bestimmungen, und nach Anbringung einer Correktion wegen der latenten Wärme des Wasserdampfs, da dieser im Ofen nicht condensirt wird.

B. Specieller Theil.

EISEN.

Es giebt nur einen Weg, chemisch reines Eisen zu erhalten, nämlich die Reduktion von künstlich dargestelltem reinen Eisenoxyd in Wasserstoffgas. Es bildet alsdann ein schwarzes Pulver, welches, wenn die Temperatur bei der Reduktion möglichst niedrig war, pyrophorisch ist, während starke Hitze eine graue schwammige Masse liefert. Die Methoden, das Metall im compakten Zustande darzustellen, geben ein mit Spuren von Kohle und Kiesel verunreinigtes Eisen. Dahin gehört das Zusammenschmelzen von bester Stabeisenfeile oder von fein zerschnittenem dünnen Draht mit etwa $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts Eisenoxyd in einem feuerfesten Tiegel im Gebläseofen, wobei das Gemisch mit einer Decke von metallfreiem Glas versehen wird.

Die Eigenschaften eines solchen geschmolzenen möglichst reinen Eisens sind noch wenig untersucht. Es hat eine sehr weisse Farbe, ist sehr zähe und weich, und soll ein spec. Gew. = $7{,}844$ besitzen. Es schmilzt schwerer als gewöhnliches Stabeisen.

Das Stabeisen oder das im Grossen dargestellte metallische Eisen muss im Allgemeinen in seinem Verhalten dem absolut reinen Eisen nahe stehen, da es nur geringe Mengen Kohle, Kiesel u. s. w. enthält.

Die Farbe des Stabeisens ist grau in verschiedenen Nüancen (eisenschwarz ist eine unrichtige Bezeichnung, da sie sich auf die mit Oxydoxydul bedeckte Oberfläche bezieht).

Die Textur ist nicht leicht zu beurtheilen, da beim Eisen wie überhaupt bei allen geschmeidigen Körpern von einer eigentlichen Bruchfläche kaum die Rede sein kann. Deshalb sind Textur und Bruch bei einer und derselben Stabeisensorte verschieden, je nachdem man dieselbe in Gestalt dicker oder dünner Stäbe

oder gar von Draht beobachtet, und die Bruchfläche ist stets eine Zerreissungsfläche. Je weniger das Stabeisen durch äusseren Druck (Hämmern, Walzen) verdichtet ist, um so **körniger** erscheint seine Masse, während sie im entgegengesetzten Fall **hakig.** zackig oder sehnig erscheint. Soll daher die Textur zur Beurtheilung verschiedener Stabeisensorten dienen, so müssen dieselben in Stäben von gleichem Queerschnitt und von möglichst gleichartiger mechanischer Behandlung verglichen werden.

Da das Stabeisen bei seiner Darstellung nicht eigentlich flüssig war, sondern nur eine gleichsam teigige Masse bildete, so hängt seine Qualität sehr von der gleichförmigen Textur ab, die sich auf der Zerreissungsfläche der Stäbe ausprägt. Eine Aenderung der Textur erfährt das Stabeisen nicht blos durch Erhitzen und Ablöschen in Wasser, sondern, wie es scheint, selbst durch lange dauernden oder sich oft wiederholenden äusseren Druck, wie die Erfahrungen an Kettenseilen und Eisenbahntheilen beweisen. Es wird in diesen Fällen körnig und minder fest.

Die Festigkeit des Stabeisens ist für seine Anwendung von grösster Wichtigkeit. Erfahrungsmässig tragen Stäbe von geringerem Queerschnitt verhältnissmässig grössere Lasten als dickere, dem sonst allgemein gültigen Gesetze entgegen. In der Form von dünnem Draht zeigt daher das Eisen die grösste Festigkeit. Die in neuerer Zeit auf Veranlassung der hannöverschen Regierung angestellten Versuche, bei welchen Stäbe von gleicher Länge und von 0,5 Quadratzoll Queerschnitt angewandt wurden, beweisen, dass die Festigkeit zwischen 54000 und 66000 ℔ auf einen Quadratzoll Oberfläche schwankt, und dass geschmiedetes Stabeisen etwas fester ist als gewalztes*). Jene Werthe bewegen sich übrigens um den schon von Karsten aus älteren Versuchen abgeleiteten, wonach ein Eisenstab von 1 Quadratzoll Queerschnitt erst bei einer Belastung von 58000 ℔ zerreisst.

Festigkeit und Weichheit bedingen die Geschmeidigkeit eines Metalls, welche beim Eisen sehr gross ist, wenn es auch von Silber und Gold hierin übertroffen wird. Die Beimischung gewisser fremder Stoffe, insbesondere selbst sehr kleiner Mengen Schwefel und Phosphor, heben die Geschmeidigkeit auf (vgl. den späteren Abschnitt von der chemischen Natur des Stabeisens).

Das specifische Gewicht variirt, wie überhaupt bei den Metallen, je nach ihrer Zusammenpressung; es liegt beim Stab-

*) Studien des Göttinger Vereins bergm. Freunde. Bd. 4. S. 285.

eisen zwischen 7,6 und 7,9, und ist bei guten Sorten in der Regel nahe 7,8. In feinem Draht erreicht es sein Maximum. Das Stabeisen ist jener Mittelzahl nach ein wenig leichter als Stahl, und entschieden schwerer als Roheisen, indem nach Karsten hier folgende Mittelwerthe anzunehmen sind:

1 Kubikfuss	Stahl	= 522 ℔;	1 Kubikzoll	= 9,66 Loth.
1 „	Stabeisen	= 514 „	1 „	= 9,52 „
1 „	Roheisen	= 475 „	1 „	= 8,75 „

Das spec. Gewicht des Stahls variirt allerdings, wie wir weiterhin sehen werden, sowohl in den einzelnen Arten als auch vor und nach dem Härten.

Gehärtet. Stahl	7,55	Rinmann	1 Kubikfuss	= 498,3 ℔
„ „	7,76	Elsner	„	= 512,1 „
Ungehärt. „	7,75	Rinmann	„	= 511,5 „
„ „	8,09	Elsner	„	= 533,9 „
Stabeisen	7,8		„	= 514,8 „
Weiss. Roheisen	7,6		„	= 501,6 „
Graues „	7,05		„	= 465,3 „

Gleich der Festigkeit ist die Ausdehnung, welche das Stabeisen durch die Wärme erleidet, bei seiner Anwendung von Wichtigkeit. Nach Hällström beträgt die lineare Ausdehnung von 0 bis 100° $\frac{1}{694}$, nach Dulong und Petit aber $\frac{1}{864}$, und nach den älteren Versuchen von Rinmann verlängert sich ein rothglühender Eisenstab beim Weissglühen um $\frac{3}{560}$, von 20° bis zum Weissglühen aber um $\frac{7}{560}$. Das Eisen besitzt, gleich Platin und Gold, unter den Metallen verhältnissmässig geringe Ausdehnsamkeit.

Das Verhalten des Eisens in der Hitze übt auf seine Bearbeitung grossen Einfluss aus. Als unedles Metall hat es grosse Neigung sich zu oxydiren, so dass es nicht gelingt, die Bildung von oxydirtem Eisen auf der Oberfläche zu verhindern, während andererseits die Berührung mit glühenden Kohlen nicht minder verändernd wirkt. Mit steigender Temperatur nimmt seine Weichheit zu, und in der Weissglühhitze (Schweisshitze) lässt es sich schweissen, d. h. getrennte Massen vereinigen sich durch äussere Gewalt (Hämmern, Pressen) zu einem homogenen Ganzen. Diese beim Platin wiederkehrende wichtige Eigenschaft beruht darauf, dass das Metall schon weit unterhalb seines Schmelzpunkts erweicht, gleichsam plastisch wird.*) Bei dieser Tem-

*) Nach Schafhäutl soll reines Eisen nicht schweissbar sein, und diese Eigenschaft des Stabeisens auf dem Kieselgehalt beruhen. Nach ihm lassen

peratur tritt aber, durch den Luftstrom des Gebläses befördert, eine Oxydation der Oberfläche ein, indem sich der sogenannte Hammerschlag (Glühspahn, Schmiedesinter) bildet, Eisenoxyd-oxydul, welcher schmilzt und vom Eisen abtropft. Wird das weissglühende Eisen von der Luft getroffen, so verbrennen einzelne Theile unter Funkensprühen mit lebhaftem Glanz, dieselbe Verbindung bildend. In der hohen Temperatur von Sefström's Gebläseofen schmilzt Stabeisen, was früher bezweifelt wurde.*)

In trockner Luft und in luftfreiem Wasser erhält sich das Eisen unverändert. In feuchter Luft und unter lufthaltigem Wasser oxydirt es sich, indem sich seine Oberfläche mit gelbbraunem Rost bedeckt, zu dessen Bildung aber die Kohlensäure der Luft wesentlich beiträgt. Wenigstens enthält er neben Eisenoxydhydrat etwas Kohlensäure, wahrscheinlich wohl in Folge ursprünglicher Bildung von kohlensaurem Eisenoxydul, welches sich aber schnell zersetzt. Die Anwesenheit von Salzen befördert das Rosten; Alkalien, Fette und Harzüberzüge, auch galvanischer Contakt mit elektropositiven Metallen, z. B. Zink, verhindern es.

In der Glühhitze zersetzt es das Wasser, und während sich Oxydoxydul bildet, entwickelt sich ein mehr oder minder reines Wasserstoffgas.

Reines Eisen löst sich in Säuren vollständig auf, indem Chlorwasserstoffsäure, verdünnte Schwefel- oder Salpetersäure die Bildung von Oxydulsalzen zur Folge haben, concentrirte aber Oxydsalze erzeugen. Das Verhalten des Roh- und Stabeisens zu den Säuren s. weiterhin.

Das Atomgewicht oder Aequivalent des Eisens ist = 28. Es wird mit Fe bezeichnet.

Das Eisen verbindet sich mit dem Sauerstoff in drei verschiedenen Verhältnissen, $= 1 : 1\frac{1}{2} : 3$, und bildet

Eisenoxydul, $\dot{Fe}$,
Eisenoxyd, $\ddot{\overline{Fe}}$,
Eisensäure, $\dddot{Fe}$.

---

sich Eisenstäbe nur dann schweissen, wenn sie mit freier Kieselsäure in Berührung sind, wobei sich ein Eisenoxydoxydulsilikat bildet; nicht aber, wenn sie frei oder auf einer Unterlage von Schlacken geglüht werden, in welchem Fall sie verbrennen.

*) Schafhäutl glaubt, dass die Schmelzbarkeit in diesem Fall durch den Kohlen- und Kieselgehalt bedingt werde, und dass reines Eisen im Gebläseofen nicht schmelze.

Eisenoxydul ist für sich nicht bekannt, da es sich sehr rasch oxydirt. Fällt man eine luftfreie Auflösung eines reinen Eisenoxydulsalzes mit Kali, so erhält man einen weissen Niederschlag von Eisenoxydulhydrat, der aber sehr schnell grün und schwarz und endlich braun wird, indem sich zuerst Oxydoxydul, und dann Oxydhydrat bildet. Eisenoxydul gehört zu den stärkeren Basen unter den Metalloxyden, und seine Verbindungen sind isomorph mit denen des Manganoxyduls, des Kobalt-, Nickel-, Zinkoxyds, des Kalks und der Magnesia. Es besteht aus 77,8 Eisen und 22,2 Sauerstoff.

Eisenoxyd bildet den Eisenglanz (Rotheisenstein), welcher mit dem Chromoxyd und der Thonerde isomorph ist, indem die gemeinsame Form ein Rhomboeder mit Endkantenwinkeln von $85\frac{1}{2}°$ bis 86° ist. Künstlich darstellbar durch Erhitzen von salpetersaurem oder basisch schwefelsaurem Eisenoxyd, oder durch Glühen von Eisenvitriol mit Salpeter und Auslaugen mit Wasser, oder endlich durch Erhitzen des Hydrats. Im krystallinischen Zustande schwarz, ist es im amorphen braun oder roth in den verschiedensten Nüancen. Colcothar, Caput mortuum, Englischroth, Polirroth, Blutstein, Röthel sind seine technischen Bezeichnungen. In der Hitze ist es unveränderlich und feuerbeständig; die natürlichen und künstlichen Sublimate von Eisenglanz entstehen durch die Wirkung von Wasserdämpfen auf das flüchtige Chlorid. In Säuren löst es sich, obwohl schwer, mit rothgelber Farbe auf, und Glasflüsse färbt es ebenso.

Das Eisenoxyd besteht aus 70 Eisen und 30 Sauerstoff.

Mit dem Wasser verbindet es sich zu mehreren Hydraten. Der Göthit (Lepidokrokit) ist $= \ddot{\text{F}}\text{e}\dot{\text{H}}$; der gewöhnliche Brauneisenstein (braune Glaskopf) $= \ddot{\text{F}}\text{e}^2\dot{\text{H}}^3$, und durch Fällung von Eisenoxydauflösungen mit Alkali erhält man ein alkalihaltiges noch wasserreicheres braunes Hydrat.

Das Eisenoxyd, obwohl es sich mit den Säuren verbindet, ist eine schwache Basis, und treibt beim Schmelzen mit kohlensauren Alkalien Kohlensäure aus.

Eisenoxydoxydul ist eine Verbindung, $\dot{\text{F}}\text{e}\ddot{\text{F}}\text{e}$, aus 31 Eisenoxydul und 69 Eisenoxyd, oder aus 72,4 Eisen und 27,6 Sauerstoff zusammengesetzt, welche als Magneteisen natürlich vorkommt, und sich bei der Oxydation des Metalls in der Hitze durch die Luft oder Wasserdampf bildet. In Krystallen erhält man es zuweilen beim Rösten von Spatheisensteinen, wenn die Temperatur

zu hoch steigt, und die Masse hie und da zu schmelzen anfängt. Auch anderweitig kann es künstlich dargestellt werden. Mit einer zur vollständigen Auflösung nicht hinreichenden Menge Chlorwasserstoffsäure digerirt, hinterlässt es Eisenoxyd, während Oxydul sich auflöst. Wird seine bei Luftausschluss bereitete Auflösung in der Säure mit kohlensaurem Kalk gesättigt, so fällt gleichfalls nur Eisenoxyd nieder.

Der schon früher erwähnte Hammerschlag ist ein Eisenoxydoxydul, welches da, wo es das Eisen berührte, reicher an Oxydul, an der Aussenfläche aber reicher an Oxyd ist.

Eisensäure. Wenn man Eisenfeile oder Eisenoxyd mit Kali und Salpeter glüht und mit Wasser auslaugt, oder wenn man Roheisen in Kalilauge taucht, Platin aber in Salpetersäure, und beide Metalle ausserhalb der Flüssigkeit in leitende Verbindung setzt, so erhält man eine intensiv rothe Auflösung von eisensaurem Kali, aus der sich die Säure jedoch nicht abscheiden lässt, da sie sogleich in Eisenoxyd und Sauerstoff zerfällt.

Schwefeleisen. Beide Körper verbinden sich leicht mit einander in mehrfachen Verhältnissen.

Zunächst kennt man zwei Subsulfurete, Fe^8S (Achtelsulfuret) und Fe^2S (Halbsulfuret), von denen das letztere zuweilen bei Schmelzprozessen sich zu bilden, und in Blei- und Kupfersteinen vorzukommen scheint.

Eisensulfuret, $FeS = \acute{F}e$, aus 63,6 Eisen und 36,4 Schwefel (Verhältniss von 7 : 4) bestehend, bildet sich bei der Einwirkung von Schwefel auf Eisen oder Eisenoxyd in der Glühhitze. Es kommt im Meteoreisen vor (Troilit), hat sich aber unter den Mineralien bisher nur in isomorpher Mischung mit Schwefelnickel (Eisennickelkies) oder mit anderen Sulfureten gefunden. Es bildet ferner einen Bestandtheil der Blei- und Kupfersteine. Von den übrigen Schwefelungsstufen des Eisens unterscheidet es sich dadurch, dass es in Chlorwasserstoffsäure vollständig und unter Entwicklung von reinem Schwefelwasserstoff auflöslich ist.

Eisensesquisulfuret, $Fe^2S^3 = \overset{'''}{Fe}$, aus Eisen und Schwefel in dem Verhältniss von 7 : 6 zusammengesetzt, bildet sich beim Erhitzen von Eisen oder Eisenoxyd mit überschüssigem Schwefel unterhalb der Glühhitze. Es ist ein gelbgraues Pulver, welches beim Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure in sich auflösendes Sulfuret und zurückbleibendes Bisulfuret zerfällt.

Magnetkies ist ein Schwefeleisen, welches zwischen den beiden vorhergehenden steht, und als Mineral gleichwie in Meteor-

steinen sechsgliedrig krystallisirt vorkommt. Es löst sich in Chlorwasserstoffsäure unter Abscheidung von Schwefel auf, und verwandelt sich beim Glühen in Wasserstoffgas in Eisensulfuret. Der Magnetkies enthält ziemlich nahe 60 pCt. Eisen und 40 pCt. Schwefel, d. h. beide in dem Verhältniss von 3 : 2. Er ist $Fe^n S^{n+1}$, allein die Analysen geben $n = 5 - 10$; die grössere Wahrscheinlichkeit hat die Formel $Fe^8 S^9$, wonach man ihn als $6 FeS + Fe^2 S^3$ betrachtet. Künstlich erhält man dieselbe Verbindung aus Eisenbisulfuret, gleichwie durch Glühen von Eisenoxyd in Schwefelwasserstoff.

Eisenbisulfuret, FeS^2 oder $\ddot{F}e$, = $46{,}6$ Eisen und $53{,}4$ Schwefel (Verhältniss von 7 : 8), ist eine dimorphe Verbindung, den Schwefel-(Eisen) kies und den Speerkies bildend, gleichwie es einen Bestandtheil des mit letzterem isomorphen Arsenikkieses ausmacht. Künstlich darstellbar durch gelindes Erhitzen der vorhergehenden Schwefelungsstufen mit Schwefel in verschlossenen Gefässen. Setzt man Krystalle von Eisenoxyd, Magneteisen oder Spatheisenstein zwischen 100° und der Glühhitze einem Strom von Schwefelwasserstoffgas aus, so verwandeln sie sich mit Beibehaltung der Form in Bisulfuret. Es wird nur von starken Säuren angegriffen. In verschlossenen Gefässen geglüht, verliert es $\frac{3}{7}$ seines Schwefels, und wird zu der dem Magnetkies entsprechenden Verbindung. Dieselbe Veränderung erfährt es in schwächerer Glühhitze in einem Strom Kohlensäure. Nach Bredberg soll der Schwefelkies in sehr hoher Temperatur sich in Eisensulfuret verwandeln.

Phosphoreisen. Man kennt mehrere Verbindungen zwischen beiden Körpern:

Zweidrittel-Phosphoreisen, $Fe^3 P^2$, entsteht durch gelindes Erhitzen von gepulvertem Schwefelkies in Phosphorwasserstoffgas (H. Rose). Es ist ein schwarzes Pulver, welches sich nicht in Chlorwasserstoffsäure, wohl aber in Salpetersäure auflöst. Beim Erhitzen vor dem Löthrohr verliert es Phosphor. Es besteht aus $57{,}5$ Eisen und $42{,}5$ Phosphor.

Halb-Phosphoreisen, $Fe^2 P$, bildet sich durch Einwirkung von Phosphor auf glühendes Eisen. Graue, gesinterte Masse; beim Erhitzen an der Luft mit Phosphorflamme verbrennend. Es wird von Säuren schwer angegriffen, und enthält $64{,}4$ Eisen gegen $35{,}6$ Phosphor.

Nach Struve löst es sich bei anhaltendem Kochen in Chlorwasserstoffsäure auf, wobei $\frac{2}{5}$ des Phosphors als Phosphorwasser-

stoff entweichen, $\frac{3}{5}$ zu Phosphorsäure oxydirt werden. Die Auflösung enthält mithin 10 At. Eisenoxydul gegen 3 At. Phosphorsäure.

Dreiachtel-Phosphoreisen, Fe^8P^3, vielleicht als $2Fe^2P + Fe^4P$ zu betrachten. Glüht man drittel-phosphorsaures Eisenoxyd, $\ddot{F}e\dddot{\dot{P}}$, in Wasserstoffgas, so entsteht zuerst weisses halbphosphorsaures Eisenoxydul, $\dot{F}e^2\dddot{\dot{P}}$, welches sodann in Weissglühhitze unter Entwicklung von Wasser, Phosphor, phosphoriger Säure und Phosphorwasserstoff in Phosphoreisen sich verwandelt. Grauweisse ungeschmolzene metallglänzende magnetische Masse. Es enthält 70,66 Eisen und 29,34 Phosphor.

Nach Struve löst es sich in Salpetersäure leicht, in Chlorwasserstoffsäure langsam auf. Im letzteren Fall entweicht die Hälfte des Phosphors als Phosphorwasserstoff, die andere Hälfte löst sich als Phosphorsäure auf, so dass die Auflösung auf 16 At. Eisenoxydul 3 At. der letzteren enthält.

Die Analysen dieses Phosphoreisens haben immer etwas mehr Eisen, bis 72,2 pCt. gegeben, so dass es fraglich bleibt, ob die Substanz nicht Drittel-Phosphoreisen, Fe^3P, ist, welches $= 73$ pCt. Eisen sein würde. Wäre dies der Fall, so würde die Chlorwasserstoff-Auflösung 6 At. Eisenoxydul gegen 1 At. Phosphorsäure enthalten.

Viertel-Phosphoreisen, Fe^4P, wird nach Berzelius durch Glühen von phosphorsaurem Eisenoxydul mit einer unzureichenden Menge Kohlenpulver vor dem Gebläse, nach Struve aus phosphorsaurem Eisenoxyd im Kohlentiegel erhalten. Es ist grau, krystallinisch-körnig, spröde. Nach Berzelius schmilzt es vor dem Löthrohr ziemlich leicht, und löst sich in Salpetersäure und Königswasser schwierig, in Schwefel- und Chlorwasserstoffsäure nicht auf; nach Struve ist es in Königswasser ziemlich leicht, selbst in Chlorwasserstoffsäure, wenngleich langsam, vollkommen auflöslich. Es enthält 78,3 Eisen und 21,7 Phosphor.

Nach Struve geht die Hälfte des Phosphors in die Chlorwasserstoff-Auflösung über, die andere Hälfte entweicht als Phosphorwasserstoff, so dass die erstere 8 At. Eisenoxydul gegen 1 At. Phosphorsäure enthält.

Sechstel-Phosphoreisen, Fe^6P, bildet sich aus dem vorigen in Roheisenschmelzhitze unter einer Boraxdecke, und stellt eine graue feinkörnige sehr spröde magnetische Masse dar, deren spec. Gew. $= 6,28$ ist. Es enthält 84,4 Eisen und 15,6 Phosphor.

Arsenikeisen. In der Natur scheint dasselbe als zwei verschiedene Verbindungen, FeAs und Fe^4As^3, vorzukommen. Ausser-

dem bildet die erstere mit $\overset{\prime\prime}{Fe}$ den Arsenikkies. Durch Erhitzen von Eisenfeile mit Arsenik erhält man Fe^2As als weisse sehr spröde Masse. Arsenikeisen kommt in manchem Roheisen vor.

Stickstoffeisen. Das Eisen verbindet sich in höherer Temperatur nicht direkt mit dem Stickstoff, wohl aber, wenn es bei seiner Reduktion aus Eisenoxyd durch Wasserstoffgas oder Kohle mit Stickstoff in Berührung tritt. Durch Glühen von metallischem Eisen in Ammoniakgas wird letzteres nach Berthollet, Thénard und Savart zwar zersetzt, das Eisen feinkörnig, spröde, ohne jedoch am Gewicht zuzunehmen. Dagegen bildet sich nach Despretz und Frémy (wahrscheinlich in geringerer Hitze) ein weisses sprödes Stickstoffeisen, wobei das Eisen sein Gewicht um 7 bis $11{,}5$ pCt. vermehrt. Die Verbindung enthält keinen Wasserstoff, liefert beim Glühen in diesem Gase Ammoniak, und löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter Bildung von schwefelsaurem Ammoniak und Entwicklung von Wasserstoff und Stickgas auf. Auch Buff bestätigt*), dass Eisendraht in Ammoniakgas bis zu 6 pCt. am Gewicht zunimmt, weiss, krystallinisch und spröde wird, und eine Verminderung des spec. Gew. von $7{,}416$ auf $7{,}145$ erleidet.

Nach Frémy erhält man Stickstoffeisen am besten durch Behandlung von Eisenchlorür in Ammoniakgas bei Rothglühhitze. Es bildet eine graue oder weisse poröse und spröde Masse, die sich in Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure leicht, in Salpetersäure schwerer auflöst, von kochender Kalilauge nicht angegriffen wird, beim Glühen in Wasserstoff den gesammten Stickstoff als Ammoniak entwickelt, und $= Fe^5N$ ist, d. h. $90{,}9$ Eisen gegen $9{,}1$ Stickstoff enthält (100 Eisen nehmen 10 Stickstoff auf).

Nach Frémy erträgt die Verbindung Rothglühhitze, ohne sich zu verändern, verwandelt sich aber im Kohlentiegel in eine metallische stahlähnliche Substanz, die sich härten lässt, und beim Glühen in Wasserstoff kein Ammoniak liefert.**)

Stickstoffhaltiges Eisen erhält man, wie Krämer gefunden hat, durch galvanische Fällung einer salmiakhaltigen Auflösung von Eisenchlorür nach der Methode von Böttger. Es ist hart, spröde, und enthält $1{,}5$ pCt. Stickstoff.

Kieseleisen. Eine reine Verbindung von bestimmter Zu-

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 83. S. 375.

**) Frémy in den Compt. rend. LII. 321. S. auch Rogstadius im Journ. f. prakt. Chem. Bd. 86. S. 307.

sammensetzung kennt man noch nicht. Aus dem Verhalten kieselhaltigen Roheisens und des von Wöhler beschriebenen Kieselmangans darf man schliessen, dass die Verbindung sich in Chlorwasserstoffsäure unter Abscheidung von Siliciumoxyd und Entwicklung von siliciumhaltigem Wasserstoffgas auflösen würde.

Kohleneisen. Keine Verbindung des Eisens ist für die Metallurgie von grösserem Interesse als die mit Kohlenstoff, denn sie bildet die Hauptmasse des Roheisens, und ist im Stahl, ja selbst noch im Stabeisen vorhanden. Dennoch ist reines Kohlenstoffeisen von bestimmter Zusammensetzung gar nicht bekannt.

Früher glaubte man, dass die Zersetzung von Cyanüren und Doppelcyanüren des Eisens und anderer Metalle in der Hitze in verschlossenen Gefässen Kohleneisen und überhaupt Carburete liefert, allein die schwarzen Rückstände vom Glühen dieser Salze in Glasgefässen sind sämmtlich stickstoffhaltig*), und müssen als Gemenge von Kohlenstoffmetall und Paracyanmetall betrachtet werden. Zersetzt man Blutlaugensalz in starker Glühhitze und zieht das Cyankalium mit Wasser aus, so bleibt eine schwarze Masse, die zwar im Ganzen gegen 1 At. Eisen 2 At. Kohlenstoff, aber ebenfalls etwas Stickstoff enthält, und die, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, fast alle Kohle hinterlässt, während nur ein kleiner Theil als flüchtige Wasserstoffverbindung mit dem freien Wasserstoffgase entweicht. Es ist daher nicht wahrscheinlich, dass dieser Körper ein Carburet FeC^2 sei.

Erhitzt man fein zertheiltes (durch Wasserstoff reducirtes) Eisen in Kohlenoxyd längere Zeit hindurch zum Glühen, so bildet sich Kohleneisen. Stammer fand, dass 100 Th. Eisen hierbei 70,23 Th. Kohle aufnehmen, und eine schwarze pulverige Masse bilden**). Allein sie ist ein Gemenge aus einer gesinterten grauen (a) und einer pulverigen schwarzen (b) Substanz, deren Zusammensetzung

	a.	b.
Eisen . . .	95,95	22,5
Kohlenstoff .	4,05	77,5

gefunden wurde, ungefähr Fe^5C und FeC^{16} entsprechend. Es ist indessen durch fernere Versuche zu ermitteln, ob dies Carburete von bestimmter Zusammensetzung sind.

Stammer fand zugleich, dass Eisenoxyd beim Erhitzen

*) S. Rammelsberg in Poggend. Ann. Bd. 73. S. 80.

**) Poggend. Ann. Bd. 82. S. 138.

in Kohlenoxydgas nicht metallisches, sondern Kohleneisen giebt, welches sich gegen Säuren ähnlich dem Roheisen verhält.

Schon früher (S. 10) wurde das Verhalten des Elaylgases gegen Eisenoxyd angeführt. Nach Müller enthält das hierbei entstehende Kohleneisen, nach Abzug der beigemengten Kohle, $90,_{73}$ bis $90,_{93}$ pCt. Eisen, und scheint demnach Halb-Kohleneisen, Fe^2C, zu sein, insofern diese Verbindung aus $90,_{32}$ Eisen und $9,_{68}$ Kohlenstoff bestehen würde.

Alles Weitere s. Roheisen.

Schwefelsaures Eisenoxydul (Eisenvitriol). Durch Erhitzen von verdünnter Schwefelsäure mit einem Ueberschuss von Eisen, und Abdampfen zur Krystallisation erhält man dies Salz in blaugrünen zwei- und eingliedrigen Krystallen, welche 7 At. Wasser enthalten ($25,_{9}$ Eisenoxydul, $28,_{8}$ Schwefelsäure und $45,_{3}$ Wasser).

Zur Darstellung im Grossen dient der im Stein- und Braunkohlengebirge fein vertheilte Schwefelkies, welcher sich an der Luft leicht oxydirt. Zu grossen Haufen aufgeschüttet, wird die thonige oder kohlige Masse lange Zeit der Einwirkung der Luft überlassen; der Regen durchdringt sie, und es fliesst eine unreine Vitriolauflösung von der geneigten Sohle in einen Sumpf, aus welchem sie nach der Klärung in Pfannen gebracht und zum Krystallisiren abgedampft wird. Auch röstet man an einigen Orten Schwefelkies, gewinnt einen Theil des Schwefels, und benutzt die Rückstände (Abbrände) auf Vitriol. In Goslar benutzt man den alten Mann aus dem Rammelsberg, laugt ihn mit Wasser aus, und kocht die Lauge in bleiernen Pfannen ein. In allen Fällen enthält die Mutterlauge noch andere schwefelsaure Salze, besonders von Thonerde, daher sie zuweilen auf Alaun verarbeitet wird. Der käufliche Eisenvitriol ist niemals rein; die grüne oder gelbgrüne Farbe seiner Krystalle rührt von einem Gehalt an basisch schwefelsaurem Eisenoxyd her, welches beim Auflösen in Wasser zurückbleibt. Zuweilen ist er auch kupfer- und zinkhaltig.

Der Eisenvitriol oxydirt sich in fester Form gleichwie in Auflösung an der Luft sehr bald, indem sich ein gelbbraunes basisch schwefelsaures Eisenoxyd bildet. Erhitzt, wird er unter Verlust des Wassers weiss, und dann, wenn die Luft hinzutritt, roth, indem er gleichfalls in jene Verbindung übergeht, die beim Glühen ihre Säure abgiebt und Eisenoxyd zurücklässt. Er löst sich in $1,_{43}$ Th. kalten, und in $0,_{3}$ Th. kochenden Wassers auf.

Eisenerze.

So zahlreich auch die Mineralien sind, in denen Eisen enthalten ist, so qualificiren sich doch nur wenige zu Eisenerzen, wozu nicht blos ein Vorkommen in grösseren Massen, sondern auch eine gewisse Zusammensetzung gehört, in die keine schwierig abzuscheidende oder auf die Qualität des Eisens nachtheilig wirkende Stoffe eingehen. Es sind daher vorzugsweise nur die natürlichen Eisenoxyde und das Oxydulcarbonat, welche als Eisenerze (Eisensteine) anzusehen sind.

1. Magneteisenstein, das natürliche Oxydoxydul, $\dot{Fe}\dddot{\overline{Fe}}$ besonders auf Lagern im krystallinischen Schiefergebirge vorkommend, und in der Regel von Quarz, Kalkspath, Schwerspath, Flusspath, Hornblende, Feldspath, Granat, Chlorit begleitet. Er gehört zu den besten Eisenerzen, falls er nicht mit Schwefelkies gemengt ist. Eisengehalt im reinen Zustande = 72,4 pCt.

2. Eisenglanz und Rotheisenstein, d. h. Eisenoxyd, $\dddot{\overline{Fe}}$, jener den krystallinischen, dieser den dichten Zustand darstellend. Beide Erze kommen auf Gängen und Lagern vor, und insbesondere bildet der Rotheisenstein, begleitet von Quarz, Kalkspath und Schwerspath, mächtige Lager, deren Erz oft nichts weiter ist, als eine dichte Masse von Quarz oder Kalkspath, innig durchdrungen von der Substanz des Eisenoxyds. Auf ähnliche Weise ist dasselbe ganzen Gesteinsmassen beigemengt, wie z. B. Grünsteinen und Hypersthenfels, die man dann, je nach ihrem Reichthum an Eisen, entweder als wahren Eisenstein oder doch als gute Zuschläge behandelt. Eisengehalt des reinsten Erzes = 70 pCt.

Mit Thon (Thonerdesilikat) gemengt, wie dies in den sedimentären Bildungen vorkommt, bildet das Eisenoxyd den rothen Thoneisenstein von sehr verschiedenem Eisengehalt.

3. Brauneisenstein, d. h. Eisenoxydhydrat, nämlich theils $\dddot{\overline{Fe}}\dot{H}$, theils $\dddot{\overline{Fe}}^2\dot{H}^3$, durch Oxydation und Aufnahme von Wasser meist aus kohlensaurem Eisenoxydul oder Schwefeleisen entstanden und dann am reinsten, wenn er sich noch an dem Ort seiner Bildung vorfindet. Findet man ihn hingegen lagerartig abgesetzt, so sind ihm Kalk, Thon, Quarzsand innig beigemengt. Eine solche thonige Abänderung ist der Gelbeisenstein. Ueberhaupt ist Eisenoxydhydrat der allgemeine färbende Stoff geschichteter Gesteine, seien sie Sandstein-, Kalk-, Thon- oder Mergelbildungen. Der Eisengehalt der reinen Verbindungen beträgt 60 bis 62 pCt.

Raseneisenstein (Wiesenerz, Sumpferz) ist eine sehr junge Bildung von Eisenoxydhydrat, ein Absatz eisenhaltiger Gewässer bei Gegenwart und unter Mitwirkung von Pflanzenstoffen, auf Wiesen, in Sümpfen, Torfmooren, auf dem Grunde von Seen u. s. w. Er zeichnet sich durch einen Gehalt an phosphorsaurem Eisenoxyd aus, enthält zugleich huminsaures (quellsaures und quellsatzsaures) Eisenoxyd, und ist stets mit Quarzsand mehr oder weniger gemengt. Es ist dies das Eisenerz niederer Gegenden, wie z. B. der norddeutschen Ebene und des südlichen Schwedens. Auf das aus ihm dargestellte Eisen hat der Phosphorgehalt besonderen Einfluss.

4. *Spatheisenstein* ist das natürliche kohlensaure Eisenoxydul, $\dot{Fe}\ddot{C}$, in welchem aber immer ein Theil der Basis durch Manganoxydul, oft auch durch kleine Mengen Kalk und Magnesia vertreten wird. Er ist ein Hauptbestandtheil erzführender Gänge der älteren Schiefer- und Grauwackenbildung, und wird von vielfachen Blei- und Kupfererzen, von Quarz, Kalkspath, Flusspath, Schwerspath etc. begleitet. Zuweilen bildet er aber auch sehr mächtige Lager, ganze Berge (Erzberg in Steiermark). Sehr häufig findet man ihn in Brauneisenstein verwandelt, und zwar an einer und derselben Lokalität (Weiss- und Braunerze).

Die Substanz des Spatheisensteins ist in jüngeren Formationen oft mit Thon gemengt, so wie mit dem aus seiner Zersetzung hervorgegangenen Eisenoxydhydrat. Solche Gemenge sind die *Sphärosiderite* der Steinkohlenbildung und des Lias, die in England das überwiegende Material für die Eisenproduktion liefern. *Kohleneisenstein* (Blackband) ist ein Gemenge von manganarmem Spatheisenstein mit Steinkohle, Eisenoxyd, Thon u. s. w.

Der Eisengehalt des reinen kohlensauren Eisenoxyduls würde 48 pCt. betragen, ist indessen, schon wegen des Mangangehalts, selbst im reinen Spatheisenstein immer niedriger.

Eisensilikate spielen eine mehr untergeordnete Rolle, wie z. B. die Bohnerze der Juraformation; die eisenreichen Chlorite, Granate, der Lievrit, Hisingerit, Chamoisit etc.

Ausser diesen eigentlichen Eisenerzen verdienen aber auch diejenigen Mineralien die Aufmerksamkeit des Hüttenmannes, welche, obwohl oft reich an Eisen, dennoch nicht zum Verschmelzen geeignet sind, sondern im Gegentheil, wenn sie als Begleiter von Eisenerzen vorkommen, sehr ungern gesehen werden, da sie die Qualität des Eisens sehr verschlechtern. Dies sind die *Schwefelverbindungen* (Schwefelkies, Speerkies, Magnetkies), die

Schwefelarsenikverbindungen (Arsenikkies), die Phosphate und Arseniate (Vivianit, Grüneisenstein, Skorodit etc.).

Die Reduktion der Eisenerze und ihre Produkte.

Die im Vorigen aufgeführten Eisenerze sind im Wesentlichen Eisenoxyd, begleitet theils von Kieselsäure, theils von Erden, wie Kalk, Magnesia, Thonerde und von Manganoxydul. Denn Magneteisen verhält sich bei der Reduktion wie Eisenoxyd, und der Spatheisenstein wird gleichfalls in der Hitze, besonders wenn man ihn zuvor röstet, zu Oxydoxydul oder Oxyd. Die Darstellung des Eisens besteht also in einer Reduktion des Eisenoxyds mittelst Kohle und kohlenhaltiger Gase (Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff), wobei zu gleicher Zeit die Kieselsäure mit den Erden und dem Manganoxydul eine flüssige Verbindung, die Schlacke, bildet.

Allein dieser Reduktionsprozess erzeugt nicht, wie dies bei den übrigen Metallen der Fall ist, regulinisches Metall, sondern das Verschmelzen der Eisenerze liefert eine Verbindung von Eisen mit Kohle, das Roheisen, welche zugleich kleine Mengen Kiesel, Mangan, selbst Schwefel, Phosphor und Arsenik enthält. Sie ist durch ihre leichte Schmelzbarkeit ausgezeichnet, und wird einer besondern Operation (Frischprozess, Puddlingsprozess) unterworfen, wodurch sie von dem bei weitem grössten Theil der Kohle und der übrigen Stoffe befreit und in Stabeisen verwandelt wird.

Obgleich es möglich ist, aus Eisenerzen direkt Stabeisen zu erhalten, und in früheren Zeiten dies in der That ausschliesslich der Fall war, so vereinigen sich doch mehrere Umstände, welche eine solche Eisengewinnung unvortheilhaft machen, und die im Folgenden angedeutet werden sollen.

Das Roheisen.

Ehe der Schmelzprozess der Eisenerze beschrieben werden kann, ist es nothwendig, die Eigenschaften und die chemische Natur des Roheisens kennen zu lernen.

Dass das Roheisen ausser dem Eisen wesentlich Kohle enthält, wurde zuerst von T. Bergman erwiesen, und Guyton-Morveau zeigte, dass Stabeisen durch Glühen mit Diamantpulver sich in Roheisen verwandelt. Glüht man Stabeisen unter einer Decke von Kohlenpulver, so verändert es seine Eigenschaften gänzlich und wird zu Stahl, oder wenn Schmelzung eintritt, selbst zu Roheisen.

Die Verbindung des Eisens mit Kohlenstoff erfolgt theils direkt, bei Anwendung fester Kohle, obwohl, wenn der flüssige Zustand nicht eintritt, nur oberflächlich, theils und ganz vorzüglich durch gewisse gasförmige Kohlenstoffverbindungen, wie Kohlenoxydgas oder Kohlenwasserstoffgas. Jenes, welches die Eisenoxyde in minder hohen Temperaturen reducirt, wird durch Eisen in starker Glühhitze unter Bildung von Kohlensäure zersetzt, letzteres hinterlässt reines Wasserstoffgas. Da diese Gase sich im Schacht des Hohofens in reichlichem Maasse vorfinden, und das durch die Reduktion des Oxyds entstandene Eisen in hohem Grade porös ist, so durchdringen sie dasselbe, und veranlassen die Bildung von Roheisen, welches in Folge leichterer Schmelzbarkeit bald eine homogene flüssige Masse darstellt. Allein auch beim Glühen von Stabeisen in Kohlenpulver sind sie es hauptsächlich, welche den Cementstahl bilden, da sie sich, wie früher angeführt wurde, aus Kohlen in der Hitze immer entwickeln. (Vgl. Cementstahl.)

Die physikalischen Kennzeichen gleichwie die chemische Beschaffenheit bedingen den Unterschied zwischen **weissem** und **grauem** Roheisen.

A. Weisses Roheisen.

Es zeichnet sich durch weisse Farbe, krystallinische Struktur, Härte, Sprödigkeit und grösseres specifisches Gewicht aus, welche Eigenschaften jedoch in den verschiedenen Abänderungen in ungleichem Grade hervortreten. Diese Abänderungen sind: das Spiegeleisen, das gewöhnliche oder grelle weisse Roheisen (Weisseisen), die blumigen und lukigen Flossen.

Den Haupttypus des weissen Roheisens bildet das **Spiegeleisen**, welches seinen Namen der grossblättrigen Struktur verdankt. Offenbar besteht es aus einem Aggregat einzelner Krystallindividuen, welche in den verschiedensten Richtungen verwachsen sind. Selten sind deutliche Krystalle in Hohlräumen der Masse, meinen Beobachtungen zufolge rechtwinklig vierseitige Tafeln mit einer Zuschärfung zweier gegenüberliegender Ränder. Diese Randzuschärfung zeigt Winkel von 112° 23′, so dass ihre Neigung gegen die Tafelfläche 123¾° (gemessen 123½°—124°) beträgt. Diese kleinen Krystalle sind mit dem einen Ende oder mit beiden aufgewachsen, so dass ihre Form nicht näher zu bestimmen, und es zweifelhaft ist, ob sie dem zweigliedrigen oder dem zwei- und eingliedrigen System angehören.

Die Farbe des Spiegeleisens ist rein weiss, doch ist es oft

bunt angelaufen. Es ist so spröde, dass es sich leicht pulvern lässt; seine Härte ist so gross, dass es Glas ritzt, und selbst den Stahl übertrifft. Das spec. Gewicht des Spiegeleisens ist

von Lohhütte (Siegen) = 7,658 Karsten
„ Mägdesprung (Harz) = 7,669 C. Bromeis
7,644 Rg.

Die übrigen Arten des weissen Roheisens besitzen eine nicht rein weisse, sondern ins Bläuliche oder Graue ziehende Farbe; ihre Textur ist körnig, strahlig (blumig-strahlig), ihre Härte geringer. Das spec. Gewicht ist von

weiss. strahl. R. von Gartsherrie (Schottland)	= 7,41	Gurlt
weissem R. von Malapane (Schlesien)	= 7,585	Karsten
gaarem „ „ Mägdesprung (Harz)	= 7,665	Bromeis
ordinär. „ „ ebendaher	= 7,637	„
grellem „ „ „	= 7,730	„
weissem „ aus Nordamerika	= 7,675 u. 7,69	Abel.

Unter halbirtem Roheisen versteht man ein im Flamm- oder Cupolofen geschmolzenes Gemisch von weissem und grauem Roheisen, welches für Gusswaaren benutzt wird.

Von besonderer Wichtigkeit ist das Verhalten des Roheisens in der Hitze und gegen Säuren.

Weisses Roheisen ist leichter schmelzbar als graues; es bildet sich (absichtlich oder zufällig) stets bei niederer Temperatur. Aber es ist im geschmolzenen Zustande nie dünnflüssig, so dass es schon aus diesem Grunde, abgesehen von seiner Sprödigkeit, zur Giesserei sich nicht eignet. (Weisses Roheisen erbläst man, um durch Frischen oder Puddeln Stabeisen oder Stahl darzustellen.) Wird geschmolzenes weisses Roheisen rasch abgekühlt, so ist es in Farbe, Härte und Sprödigkeit unverändert. Schmilzt man es aber bei starker Hitze und lässt es langsam abkühlen, so verwandelt es sich in graues Roheisen.

Das Verhalten gegen Säuren, für die Kenntniss der Natur des Roheisens sehr wichtig, wird weiterhin beschrieben werden.

B. Graues Roheisen.

Seine Farbe ist ein mehr oder minder dunkles Grau; seine Textur ist feinkörnig, grobkörnig, bisweilen selbst blättrig; seine Härte ist geringer als die des weissen Roheisens, jedoch um so grösser, je heller es ist. Es steht dem letzteren an Sprödigkeit weit nach, ja es ist bis zu einem gewissen Grade geschmeidig, so dass es sich bohren und drehen lässt. Das spec. Gewicht ist bei dem

von Königshütte (Oberschlesien)	= 7,0697	Karsten
„ Malapane (desgl.)	= 7,0306	„
„ Mägdesprung (Harz)	= 7,0558	C. Bromeis
„ Virtz (Neumark)		
a. bei heissem Winde erblasen	= 7,0568	Karsten
b. „ kaltem „ „	= 7,1288	„
„ Gartsherrie (Schottland)		
a. sehr grau mit grossen Graphitblättern	= 7,15	Gurlt
b. mit vielen kleinen „	= 7,21	„

Das graue Roheisen schmilzt schwerer als das weisse, wird aber dünnflüssig, und eignet sich aus diesem Grunde und wegen seiner viel geringeren Sprödigkeit zur Giesserei (Gusseisen).

Wird graues Roheisen geschmolzen und langsam abgekühlt, so bleibt es unverändert; wird es aber rasch abgekühlt, so verwandelt es sich in weisses Roheisen. Natürlich erstreckt sich diese Umwandlung in der Regel nur auf einen Theil der Masse; sie tritt aber stets ein, wenn man flüssiges graues Roheisen in Wasser oder in feuchte oder metallische Formen laufen lässt, selbst beim Guss grösserer Massen tritt sie an den Rändern oder an einzelnen dünnen Theilen ein. Die betreffenden Stellen werden weiss, hart und spröde, so dass man beim Guss von Hartwalzen absichtlich eiserne d. h. stark wärmeleitende Formen benutzt, und dieses Verfahren auch wohl als Vorbereitung für das Feinen (Weissmachen) vorgeschlagen hat.

Eine Erklärung der Umänderung beider Roheisenarten durch die Art der Abkühlung wird weiterhin versucht werden, nachdem der verschiedene Zustand des Kohlenstoffs im Roheisen besprochen worden ist.

Beide Arten des Roheisens verhalten sich in der Glühhitze bei Luftzutritt ähnlich; sie verlieren allmälig einen Theil des Kohlenstoffs, theils durch direktes Verbrennen, theils durch Einwirkung von entstehendem Oxydoxydul auf das Kohleneisen, und nehmen eine Beschaffenheit an, die sie dem Stahl oder dem Stabeisen nähert. Derselbe Erfolg tritt ein, wenn Roheisen in einer Umhüllung von Eisenoxyd geglüht wird. So erbläst man in Lancashire aus Rotheisenstein mit Holzkohlen ein weisses Roheisen, dessen spec. Gewicht = 7,684 ist; die aus ihm angefertigten spröden Gusswaaren erhitzt (cementirt) man in gepulvertem Rotheisenstein einige Stunden zum Rothglühen, und erhält so geschmeidige (hämmerbare) Gegenstände. Das Eisen hat nun ein

höheres spec. Gewicht (7,718), und nach W. A. Miller einen Theil seines Graphits, vorzüglich aber des gebundenen Kohlenstoffs verloren (einem Versuche zufolge ⅘), während auch der Gehalt an Kiesel erheblich vermindert ist.*) Dieses Verfahren ist ähnlich dem Adoucoiren oder Tempern des Stahls.

Verhalten des Roheisens zu Säuren.

Vom reinen Eisen unterscheidet sich das Roheisen in chemischer Hinsicht durch die gleichzeitige Gegenwart gewisser namentlich elektronegativer Körper: Kohlenstoff, Kiesel, Schwefel, Phosphor, Arsenik u. s. w.

Reines Eisen löst sich in Chlorwasserstoffsäure oder in verdünnter Schwefelsäure vollständig auf; dabei entwickelt sich Wasserstoffgas und die Auflösung enthält das Eisen als Eisenchlorür oder schwefelsaures Eisenoxydul.

Ist aber das Eisen mit einem elektronegativen Körper verbunden, und ist die Verbindung durch jene Säuren überhaupt zersetzbar, so verbindet sich der Wasserstoff mit jenem, und es entweicht eine gasförmige Verbindung desselben mit Wasserstoff. Um also den Vorgang beim Auflösen von Roheisen in Säuren zu beurtheilen, muss man das Verhalten der einzelnen in ihm enthaltenen Verbindungen in Betracht ziehen.

Schwefeleisen. Das dem Eisenoxydul entsprechende Sulfuret giebt Schwefelwasserstoffgas. Der Schwefel entweicht in dieser Form vollständig. Vgl. S. 82.

Phosphoreisen. Aus dem, was S. 83 über die Verbindungen des Phosphors mit dem Eisen gesagt ist, folgt, dass bei ihrem Auflösen in Chlorwasserstoffsäure ein Theil Phosphor als Phosphorwasserstoffgas entweicht, ein Theil als Phosphorsäure in Auflösung geht. Da aber Phosphoreisen überhaupt schwer auflöslich ist, so bleibt leicht ein Theil als Rückstand, weshalb man bei der Analyse des Roheisens durch Chlorwasserstoffsäure den Phosphor in dem fortgehenden Gase, in der Auflösung und in dem Rückstande bestimmen müsste, daher es besser ist, Königswasser anzuwenden, wodurch sämmtlicher Phosphor als Phosphorsäure sich auflöst.

Struve hat durch Versuche die relativen Mengen Phosphor zu bestimmen gesucht, welche beim Auflösen phosphorhaltigen Roheisens (Stabeisens) in der Auflösung und in dem Rückstande sich finden. A ist der gesammte Phosphorgehalt, B die in der

---

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 50. S. 413.

hlorwasserstoffsauren Auflösung enthaltene Menge, C ist letztere, n pCt. des Phosphorgehalts ausgedrückt:

	A.	B.	C.
1. Weisses Roheisen von Kertsch in der Krim	2,65	2,50	94,34
2. Graues R. von Ralibok, Gouv. Wilna . .	3,26	1,28	39,26
3. desgl., englisches	0,71	0,43	60,56
4. desgl., St. Annae, Finland	0,82	0,67	81,71
5. desgl., Wärtsilä, Finland	0,41	0,36	87,80
6. Stabeisen aus Nr. 2	0,68	0,55	80,88
7. Dasselbe nach dem Schweissen	0,55	0,40	72,73

Das weisse Roheisen Nr. 1 hinterliess beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur 21,8 pCt. Rückstand, worin B = 1,55, mithin C = 58,5 war. Wurde es durch Jod und Wasser aufgelöst, so blieben 10 pCt. Rückstand, worin B = 0,57, also C = 21,5 war. Das graue R. Nr. 2 hinterliess beim Auflösen in Schwefelsäure 14,2 pCt., worin B = 2,21, also C = 67,8 war. Als dasselbe Roheisen mittelst Jod und Wasser aufgelöst wurde, blieben 9,3 pCt. Rückstand, worin B = 0,46, also C = 14,1 war.

Struve schliesst aus seinen Versuchen, dass im Roheisen zwei verschiedene Verbindungen von Phosphor und Eisen existiren können, von denen die eine als unzersetzbar im Rückstand bleibt. Indem er in den 14,2 pCt. Rückstand aus Nr. 2 4,1 Eisen, 2,21 Phosphor, 1,25 Kieselsäure und 6,62 Kohlenstoff und Wasserstoff fand, nimmt er an, dass sämmtliches Eisen mit dem Phosphor verbunden sei, was nahezu 65 Eisen gegen 35 Phosphor, d. h. Halb-Phosphoreisen (S. 83) sein würde.*)

Arsenikeisen. Das natürlich vorkommende entwickelt beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure kein Arsenikwasserstoffgas, und löst sich sehr schwer in Chlorwasserstoffsäure auf, in welcher Auflösung sich arsenige und Arseniksäure finden.

Auch arsenikhaltiges Roheisen entwickelt nach Wöhler kein Arsenikwasserstoffgas, und findet sich das Arsenik in der sauren Auflösung in der Form von Arseniksäure.

Kieseleisen. Ueber das wahrscheinliche Verhalten reinen Kieseleisens s. S. 85.

Jedes Roheisen enthält eine gewisse Menge Kiesel (Silicium); beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure scheidet sich ein Theil als Siliciumoxyd ab, ein anderer Theil geht als Kieselsäure in die Auflösung über. Jenes bildet eine weisse gelatinöse Masse, welche

*) Struve im Journ. f. prakt. Chem. Bd 79. S. 321.

in den Auflösungen der Alkalien unter Entwicklung von Wasserstoffgas sich als Kieselsäure auflöst. Ammoniak verhält sich in dieser Beziehung wie Kali und Natron, was Schafhäutl zuerst beobachtet*), Wöhler jedoch erst später**) richtig erklärt hat. An der Luft oxydirt sich das Siliciumoxyd gleichfalls bald zu Kieselsäure. Nach Calvert bildet sich ausserdem stets Siliciumwasserstoffgas, worüber jedoch weitere bestätigende Versuche abzuwarten sind.

Die Gegenwart der bisher betrachteten Stoffe im Roheisen hat demnach zur Folge, dass das Wasserstoffgas von Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff (Siliciumwasserstoff) begleitet ist, dass die Auflösung Phosphorsäure, Arseniksäure und Kieselsäure enthält, und dass ein Rückstand bleibt, welcher aus Siliciumoxyd besteht, und worin Phosphoreisen enthalten sein kann.

Wir kommen nun zu dem wichtigsten Bestandtheil des Roheisens, dem Kohlenstoff. Jedes Roheisen (und ebenso Stahl und Stabeisen) liefert beim Auflösen in concentrirter Chlorwasserstoffsäure ein stark und eigenthümlich riechendes Wasserstoffgas, weil sich dabei eine Kohlenstoffverbindung (wahrscheinlich ein Kohlenwasserstoff) bildet, dessen Gas oder Dampf dem Wasserstoffgase folgt. Leitet man dasselbe durch concentrirte Schwefelsäure, so geht das Gas geruchlos hindurch, weil jene Verbindung von der Säure absorbirt wird. Nach kurzer Zeit jedoch röthet sich letztere und zersetzt sich mit der Kohlenstoffverbindung, wobei schweflige Säure frei wird. Beim Verdünnen der Säure scheidet sich die Verbindung in Gestalt eines dickflüssigen grünen Oels von durchdringendem Geruch ab. Auch Alkohol löst den Körper auf, und wird dann beim Verdünnen milchig. Kaliauflösung nimmt ihn gleichfalls auf, wobei sein Geruch verschwindet, beim Zusatz einer Säure aber wieder hervortritt. Nach Schafhäutl wird diese Verbindung auch von Blei-, Kupfer- und Quecksilberauflösungen absorbirt. Ihre Zusammensetzung ist nicht bekannt; nach vorläufigen Versuchen Schrötter's***) hätte sie die Zusammensetzung des Elaylgases, also $C^n H^n$, und stimmt in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften mit manchem Steinöl überein. Ein Theil dieses Körpers bleibt im flüssigen Zustande in dem Auflösungsgefäss zurück,

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 20. S. 477.
**) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 104. S. 374.
***) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 39. S. 302.

durchdringt auch die Masse des Rückstandes, dem er seinen Geruch mittheilt.

Hiernach bildet also das Kohleneisen beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure eine flüchtige Wasserstoffverbindung, ähnlich den Verbindungen des Schwefels und Phosphors (Kiesels) mit dem Eisen.

Allein zu gleicher Zeit scheidet sich beim Auflösen des Roheisens in der Säure eine geringere oder grössere Menge Graphit ab, d. h. ein Körper in schwarzen, glänzenden, schweren Blättchen und Flittern, der durch seine Unauflöslichkeit in Säuren und Alkalien, durch schwere Verbrennlichkeit und seine chemische Natur sich als jene krystallisirte Modifikation des Kohlenstoffs zu erkennen giebt, welche man als Mineral mit dem Namen Graphit bezeichnet. (Das Weitere über den Hohofengraphit s. später.) Dieser als Graphit im Roheisen enthaltene Theil des gesammten Kohlenstoffgehalts ist der Masse desselben beigemengt, und hat sich wahrscheinlich beim Abkühlen aus seiner Auflösung in dem flüssigen Roheisen abgeschieden.

Das Verhalten des Roheisens zu Säuren lehrt also, dass der Kohlenstoff in demselben in zwei Zuständen enthalten ist, nämlich 1. als chemisch gebundener Kohlenstoff, welcher beim Auflösen in eine flüchtige Wasserstoffverbindung sich verwandelt, und 2. als Graphit oder beigemengter Kohlenstoff, welcher von Säuren nicht angegriffen wird.

Dieser für die Kenntniss des Roheisens wichtige Umstand ist zuerst von Karsten nachgewiesen worden.*) Derselbe begründete den Unterschied zwischen weissem und grauem Roheisen in der Art: Weisses Roheisen enthält den Kohlenstoff nur als chemisch gebundenen; graues enthält ihn in beiden Zuständen. Weisses Roheisen ist also ein homogener Körper; graues ist ein Gemenge.

Diese Annahme von Karsten ist im Allgemeinen gewiss richtig, und es giebt sicherlich weisses Roheisen, welches sich in Säuren ohne Abscheidung von Graphit auflöst, allein sie erleidet Ausnahmen, insofern auch im Spiegeleisen zwischen den Blättern desselben sich zuweilen eine Ablagerung von Graphit wahrnehmen lässt. Schon vor längerer Zeit fand C. Bromeis in dem weissen Roheisen von Mägdesprung durchgängig etwas Graphit, und zwar im

*) Abh. der Akad. d. Wiss. zu Berlin. 1823 und 1825.

	Graphit.	Gebund. Kohlenstoff.
Spiegeleisen . . .	0,72 pCt.	3,10 pCt.
Gaaren R.	0,55 „	2,908 „
Grellen R. . . .	0,50 „	2,518 „

Der Graphitgehalt beträgt mithin in diesen drei Abänderungen 18,8—15,9 —16,6 pCt. des ganzen Kohlenstoffgehalts. Ich habe neuerlich in einem Spiegeleisen von der Lohhütte im Siegenschen sogar 1,61 pCt. Graphit gefunden. Nimmt man die ganze Menge des Kohlenstoffs in diesem Roheisen mit Karsten = 5,8 pCt. an, so macht der Graphit 27,7 pCt., d. h. mehr als ein Viertel des Ganzen aus.

Wie S. 92 angeführt wurde, verwandelt sich geschmolzenes weisses Roheisen unter Umständen bei langsamer Abkühlung in graues; dieses Verhalten lässt sich aus einer partiellen Abscheidung des Kohlenstoffs, begünstigt durch die Art des Erkaltens, erklären. Und wenn umgekehrt geschmolzenes graues Roheisen nach S. 93 bei schnellem Abkühlen weiss wird, so scheint dies darauf zu beruhen, dass die Ausscheidung von Kohlenstoff, wenigstens zum grössten Theil, dadurch verhindert wird. Es würde hierdurch zugleich der Schluss erlaubt sein, dass auch die geschmolzene Masse des grauen Roheisens in hoher Temperatur homogen, also weisses R. sei, und dass die Graphitabscheidung erst beim Sinken der Temperatur stattfinde.*)

Verdünnte Säuren (verdünnte Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure) wirken auf Roheisen etwas anders ein. Neben dem Graphit scheidet sich eine schwarze kohlige Masse ab, welche einen Theil des gebundenen Kohlenstoffs enthält. Im Anfang des Prozesses ist dieselbe magnetisch, und hinterlässt beim Verbrennen wechselnde Mengen (nach Karsten 82—94 pCt.) Eisenoxyd, ist aber keine bestimmte Verbindung, am wenigsten ein ursprünglicher Bestandtheil des Roheisens, verändert sich auch im Verlauf des Prozesses, wird braun, eisenfrei und äusserst locker. Nach dem Trocknen im Vacuo verglimmt sie an der Luft; in Kalilauge löst sie sich mit brauner Farbe auf, verhält sich überhaupt ähnlich den sogenannten Huminsubstanzen.

Es ist einleuchtend, dass grössere Massen von Roheisen in Bezug auf die Menge des Kohlenstoffs und des Verhältnisses vom gebundenen zum freien eine ungleiche Beschaffenheit haben müs-

*) Ueber Versuche, betreffend den Unterschied beider Roheisenarten im flüssigen Zustande s. weiterhin (Zinnhaltiges R.).

sen. Bei möglichst langsam erkalteten Gussstücken soll der Kern kohlenstoffärmer aber relativ graphitreicher sein als die äusseren Theile. Noch schärfer tritt der Unterschied hervor, wenn letztere durch schnelle Abkühlung weiss geworden sind. Karsten fand z. B.

	Gesammtmenge des Kohlenstoffs.		Gebund. Kohlenstoff.	Graphit.
in einem grauen R. nach dem Umschmelzen	4,028	=	0,781	3,247
in dem inneren grauen Theil . .	3,805	=	0,611	3,194
„ „ äusseren weissen „ . . .	5,093	=	5,093	0

Analysen von Roheisen.

Die Kenntniss der Zusammensetzung des Roheisens ist aus wissenschaftlichen wie technischen Gründen wichtig, allein die Analyse bietet grosse Schwierigkeiten, daher es nicht unnütz erscheint, dieselbe hier im Allgemeinen anzudeuten.

Kohlenstoffbestimmung.

a. Gesammtmenge des Kohlenstoffs. Unter den vielen Methoden, welche dazu in Vorschlag gekommen sind, verdient in gewisser Beziehung die von Regnault zuerst angewandte Verbrennung mit Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd unter Beihülfe von Sauerstoff den Vorzug, allein sie erfordert eine feine Zertheilung des Eisens, bleibt daher auf sprödes Roheisen (Spiegeleisen) beschränkt. Die von Brunner und Ullgren vorgeschlagene Oxydation durch Chromsäure ist schon aus demselben Grunde unausführbar.

Vielfach hat man die Anwendung der Salzbildner empfohlen. Schon Berzelius empfahl, das Roheisen mit Wasser und Jod zu behandeln (wobei Phosphoreisen unangegriffen zurückbleibt), allein weit bessere Dienste leistet Brom.*)

Andererseits macht man häufig Anwendung von gewissen Chlormetallen, namentlich vom Chlorsilber**) und vom Kupferchlorid.

Endlich kann man auch, nach Weyl, Roheisen in Chlorwasserstoffsäure auflösen, ohne dass sich eine auflösliche oder gasförmige Kohlenstoffverbindung bildet, wenn man das Eisen als positive, Platin als negative Elektrode eines schwachen galvanischen Stroms benutzt.

*) Nach Nicklès werden Schwefel und Phosphor hierbei in Schwefel- und Phosphorsäure verwandelt. (Compt. rend. LV. 503.)

**) Karsten's Analysen sind nach dieser Methode ausgeführt.

Bei allen diesen Methoden erhält man eine schwarze Masse, welche aus amorpher Kohle, Graphit, Kieselsäure u. s. w. besteht, und welche nach Art einer organischen Verbindung verbrannt werden muss, wenn man den Kohlenstoff mit Genauigkeit bestimmen will.

b. Graphitbestimmung. Der beim Auflösen des Roheisens in concentrirter Chlorwasserstoffsäure bleibende Rückstand wird successiv mit Kalilauge, Aether, Alkohol und Wasser ausgekocht, wobei der Graphit zurückbleibt, von dessen Reinheit man sich durch Verbrennen überzeugt.

Die Bestimmung von Schwefel, Phosphor, Kiesel, Kupfer, Mangan u. s. w. ist im Ganzen viel einfacher, wenn auch nicht in gleichem Grade leicht.

Vergleichende Bestimmungen eines Bestandtheils nach verschiedenen Methoden liegen nur hinsichtlich des Kohlenstoffs vor. Karsten fand in einem Spiegeleisen

5,70 pCt. durch Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd und chlorsaurem Kali
5,72 „ — 5,60 pCt. mittelst Chlorsilber
5,70 „ — 5,55 „ „ Kupferchlorid
5,42 „ — 5,28 „ „ Eisenchlorid.

In dem Spiegeleisen von Mägdesprung fanden den Kohlenstoffgehalt zu

3,82 pCt.	C. Bromeis	durch Verbrennung
3,823 „	der Verf.	durch Verbrennung
3,786 „	Derselbe	mittelst Kupferchlorid
3,90 „	Weyl	mittelst seiner Methode.

Wir lassen nun die zuverlässigsten Analysen von Roheisen folgen, und knüpfen daran die Betrachtung der chemischen Natur desselben.

A. Weisses Roheisen.

1. Spiegeleisen.

1. Lohhütte bei Müsen (Siegen). a. Karsten, b. Rammelsberg.
2. Hammhütte (Sayn-Altenkirchen). Karsten.
3. Saynerhütte. Karsten.
4. Mägdesprung (Harz). a. C. Bromeis*), b. R., c. R., d. Weyl.
5. Vordernberg (Steiermark). a. Buchner**), b. Schafhäutl***).
6. Steiermark. Buchner.

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 43. S. 241. B. u. Hütt. Ztg. 1842. S. 782. 799.
**) Journ. f. pr. Chem. Bd. 72. S. 364.
***) Ebendas. Bd. 19, 20 u. 21.

7. Mosing (Steiermark). Buchner.
8. Eberstein (Steiermark). Buchner.
9. Theresienthal (Böhmen). R. Richter*). Von ungewöhnlich hohem Mangangehalt. Es reducirt Kupferchlorid nicht zu Metall, sondern nur zu Chlorür.
10. Nordamerika. Ein angeblich aus Franklinit erblasenes Spiegeleisen. Analytiker nicht genannt.**)

	1. a.	1. b.	2.	3.
Graphit / Kohlenstoff	5,800	1,61	5,140	5,112***)
Kiesel	0,524		0,556	?
Phosphor	?		0,060	?
Schwefel	Spur		0,002	0,001
Mangan	4,663		4,496	?
Kupfer	0,146		?	?

	4. a.	4. b.	4. c.	4. d.
Graphit	0,720			
Kohlenstoff	3,100			
Graphit / Kohlenstoff (zusammen)		3,786	3,823	3,90
Kiesel	0,169			
Phosphor	0,048			
Schwefel	0,054			
Mangan	6,949			
Kupfer	0,078			

	5. a.	5. b.	6.	7.	8.
Graphit / Kohlenstoff	4,14	3,746	3,80	4,09	3,75
Kiesel	0,01	0,433	0,01	0,26	0,27
Mangan		2,234			

	9.	10.
Graphit / Kohlenstoff	2,311	6,9
Kiesel	2,732	0,1
Schwefel		0,137
Mangan	22,183	11,5

*) Berg- u. Hütt. Ztg. 1862. S. 320.

**) P. Tunner: Bericht über die metall. Prod. d. Londoner Ausstellung. Wien. 1863.

***) Ein Spiegeleisen von der Saynerhütte, in meinem Laboratorio untersucht, gab im Maximo nur 4,21 pCt. Kohlenstoff.

Jeder der einzelnen elektronegativen Körper ist offenbar mit Eisen (Mangan) verbunden, allein es ist unmöglich zu sagen, in welchem Verhältniss, so dass man nur das Aequivalent-Verhältniss jener und des Eisens (Mangans) feststellen kann, wobei sich noch finden dürfte, dass häufig der angegebene Kohlenstoff eine gewisse Menge Graphit einschliesst. Die wenigen Analysen von Spiegeleisen, welche eine solche Berechnung erlauben, geben das Aequivalent-Verhältniss der elektronegativen und positiven Bestandtheile

1. a. b. = 1 : 4,54
2. = 1 : 3,74
4. a. = 1 : 6,43
5. b. = 1 : 5,23

Obwohl nun das Spiegeleisen, wie Karsten zuerst behauptete, das kohlenstoffreichste Roheisen ist, so ist es doch keine Verbindung nach bestimmten Verhältnissen, worauf wir weiterhin zurückkommen werden.

2. Gewöhnliches weisses Roheisen.

1. Lohhütte (Siegen). Nicht ganz Spiegeleisen. Karsten.
2. Steiermark. Blumige Flossen. K.
3. Malapane (Schlesien). Aus Brauneisenstein mit heissem Winde bei sehr gaarem Gange. K.
4. Vordernberg (Steiermark). Schafhäutl.
5. Joachimsthal (Böhmen). Durch rasches Erkalten weiss geworden. Buchner.
6. Steiermark. Grosslukig. Schafhäutl.
7. Liezen (Steiermark). Strahlig. Buchner.
8. Vordernberg. Lukig, bläulich weiss. B.
9. Plons (St. Gallen). Aus Rotheisenstein. Lukig. B.
10. Hammhütte (Siegen). Bei möglichst gaarem Gang. Karsten.
11. Steiermark. Kleinlukig. Schafhäutl.
12. Mägdesprung (Harz). Gaares weisses Roheisen. Aus Spatheisenstein und Frischschlacken. C. Bromeis.
13. Liezen. Grell, mehr körnig. Buchner.
14. Mägdesprung. Grell. C. Bromeis.
15. Gittelde (Harz). Grell. Vehling.
16. Gartsherrie (Schottland). Strahlig. Spec. Gewicht = 7,41. Gurlt.
17. Liezen. Grell. Buchner.
18. Mägdesprung. Ordinäres weisses R. C. Bromeis.
19. Steiermark. Winkler. (Kohlenstoff mittelst Jod bestimmt.)

	1.	2.	3.	4.	5.
Graphit					
Kohlenstoff	5,411	4,922	4,121	3,72	3,60
Kiesel	0,367			0,15	0,66
Phosphor	Spur				
Schwefel	Spur	0,018	0,026		
Mangan	4,245			0,99	
Kupfer	0,179				

	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Graphit						
Kohlenstoff	3,47	3,40	3,31	3,03	2,910	2,902
Kiesel	0,09	0,14	Spur	0,15	0,001	0,533
Phosphor					0,080	
Schwefel					0,010	
Mangan	0,85				1,790	0,221

	12.		13.	14.		15.		16.	
Graphit	0,550	} 3,458		0,500	} 3,018	0,260	} 2,820	0,88	} 3,33
Kohlenstoff	2,908		2,7	2,518		2,560		2,45	
Kiesel	0,314		0,1	0,326		0,518		1,12	
Phosphor	0,415			0,395				0,91	
Schwefel	Spur			Spur		0,047		2,51 (!)	
Mangan	5,336			3,274		2,490		2,71	
Kupfer	0,144			0,112					

	17.	18.		19.
Graphit		1,040	} 2,554	0,449
Kohlenstoff	2,13	1,514		1,425
Kiesel	0,10	0,246		0,465
Phosphor		0,181		0,215
Schwefel		0,052		0,020
Mangan		3,722		4,262
Kupfer		0,064		

3. Halbirtes weisses Roheisen.

1. Lölling (Kärnthen). Buchner.
2. Liezen. Stark halbirt. B.
3. Liezen. Minder stark halbirt. B.

	1.	2.		3.	
Graphit	—	0,20	} 2,92	2,11	} 3,28
Kohlenstoff	3,34	2,72		2,17	
Kiesel	0,10	0,26		0,09	

Berechnet man auch bei dem gewöhnlichen weissen Roheisen

das Aequivalentverhältniss der elektronegativen und elektropositiven Bestandtheile, so erhält man es für

1 =	1 : 3,6	11 =	1 : 6,6
4 =	5,4	12 =	6,6
5 =	5,3	14 =	7,6
6 =	5,9	15 =	7,1
7 =	6,0	18 =	12,4
9 =	6,7	19 =	12,5
10 =	7,1		

Auch hier bemerkt man also ein abnehmendes Verhältniss des Kohlenstoffs ohne Ersatz durch Kiesel oder einen andern elektronegativen Körper.

B. Graues Roheisen.

Zuweilen findet sich die Oberfläche krystallisirt, oder Höhlungen der Masse sind mit Krystallen ausgekleidet. Die Krystalle sind deutliche Oktaeder, jedoch niemals vollkommen ausgebildet; allem Anschein nach sind sie regulär. Von Analysen solchen krystallisirten Roheisens, die ein besonderes Interesse haben, liegen folgende vor:

1. Vom Harz. Rammelsberg.
2. Von Lauchhammer. Spec. Gew. = 6,39—6,435. R.
3. Von Gleiwitz. Gurlt.
4. Von der Lölling. R. Richter *).

	1.	2.	3.	4.
Graphit	2,604	2,519	2,84	2,122
Kohlenstoff	0,201	0,373	2,46 (!)	0,967
Kiesel	1,896	1,148	0,26	0,972
Phosphor	0,065	0,406	?	0,021
Arsenik	—	—		0,005
Schwefel	0,069	0,043		0,008
Aluminium				0,565
Mangan				1,010

Hier ist das Aequivalentverhältniss der elektronegativen und positiven Bestandtheile in

1 =	1 : 19	3 =	1 : 7,9
2 =	21,3	4 =	12,5

Ein krystallisirtes Roheisen von Gradaz in Krain hinterliess beim Auflösen silberweisse Blättchen, welche R. Richter für krystallisirtes Silicium hält. **)

*) Polyt. Centr.-Bl. 1861. Nr. 18.

**) Berg- u. Hütt. Ztg. 1862. 320.

Unter den zahlreichen Analysen grauen Roheisens wählen wir solche aus, die besonderes Vertrauen verdienen und ordnen sie nach den Lokalitäten.

I. Harz.

1. Königshütte. Halbirtes, bei kaltem Winde erblasen. Bodemann.
2. Königshütte. Gaares, bei heissem Winde. B.
3. Lerbach. Sehr grau, bei kaltem Winde. B.
4. Lerbach. Desgleichen, bei heissem Winde. B.
5. Mägdesprung. Aus Sphärosiderit, Roth- und Brauneisenstein; spec. Gew. = 7,0558. C. Bromeis.

	1.	2.	3.	4.	5.
Graphit	1,99	2,71	3,85	3,48	2,840
Kohlenstoff	2,78	1,44	0,48	0,95	0,930
Kiesel	0,71	3,21	0,79	1,91	3,367
Phosphor	1,23	1,22	1,22	1,68	0,148
Schwefel	Spur	Spur	Spur	Spur	0,060
Mangan	Spur	Spur	Spur	Spur	1,227

II. Mark, Schlesien.

1. Vietz (Neumark). Aus Wiesenerzen bei kaltem Winde und sehr gaarem Gange; spec. Gew. = 7,1288. Karsten.
2. Vietz. Desgl. bei heissem Winde; spec. Gew. = 7,0568. K.
3. Malapane. Aus Brauneisenstein bei heissem Winde; spec. Gew. = 7,0306. K.
4. Königshütte. Desgl. mit Koaks bei kaltem Winde; spec. Gew. = 7,0697. K.

	1.	2.	3.	4.
Graphit	2,728	2,745	2,919	3,043
Kohlenstoff	0,954	0,761	0,682	0,572
Kiesel	1,207	1,475	0,682	0,572
Phosphor	?	?	2,180	?
Schwefel	0,008	0,007	0,013 *)	0,003 **)

III. Rheinland, Westphalen.

1. Hammhütte (Siegen). Aus 14 Th. Spatheisenstein und 9 Th. Brauneisenstein. Karsten.

*) Frühere Versuche von Karsten ergaben 3,15 Graphit und 0,75 Kohlenstoff (aus Sphärosiderit).

**) Bei hitzigem (a) und bei weniger hitzigem Gange (b) enthielt das dortige Eisen:

	a.	b.
Graphit	2,57	2,70
Kohlenstoff	0,56	0,95

2. Widdersteinerhütte (Siegen). Aus 14 Th. Spatheisenstein und 9 Th. Brauneisenstein. Karsten.
3. Saynerhütte. Aus Brauneisenstein. K.

	1.	2.	3.
Graphit	2,38	3,62	3,71
Kohlenstoff	2,08	1,03	0,89
Kiesel	1,31		
Phosphor	0,08		
Schwefel	Spur		
Mangan	7,42		

IV. Schottland.

Gartsherrie. Aus Blackband unter gleichen Umständen, aber bei verschiedenen Temperaturen (höchste = 1) erblasen. Gurlt.

1. Sehr grau, mit grossen Graphitblättern. 2. Mit vielen kleinen Graphitblättchen. 3 und 4. Halbirt (weisses, bei der niedrigsten Temperatur erblasen, s. unter A.).

	1.	2.	3.	4.
Spec. Gew.	7,15	7,21	7,21	7,25
Graphit	3,15	2,64	1,11	1,05
Kohlenstoff	1,35	1,02	1,79	1,92
Kiesel	2,72	3,06	2,16	1,89
Phosphor	0,84	0,93	1,17	1,81
Schwefel	1,27	1,14	1,48	1,61
Mangan	2,40	0,83	1,59	0,57

Dieses Roheisen ist durch seinen grossen Gehalt an Schwefel bemerkenswerth.

V. Nordamerika.

Analysen von „Gusseisen“, und zwar: 1. aus Erzen von Juniata; 2. von Long-Mine, Orange-Co., N. Y; 3. Salisbury, Conn.; 4. Lehigh Iron Company; 5. Missouri; 6. Columbia-Hohofen in Donville (mit Anthracit betrieben). Sämmtlich von L. Svanberg untersucht, jedoch leider ohne gesonderte Angabe des Graphitgehalts.*)

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Kohle	2,891	2,391	3,053	4,406	5,362	6,480
Kiesel	0,829	1,904	1,344	1,035	1,095	1,961
Phosphor	0,159	0,027	0,122	0,002	0,180	1,459
Schwefel	0,005	0,004	0,003	0,060	0,017	0,002
Kupfer	Spur	—	0,010	0,015**)	0,023	—

*) Berzelius' Jahresber. 26, 198.

**) Nebst 0,04 Aluminium und 0,016 Calcium.

Weitere Analysen von grauem Roheisen:
Vom Harz: Berg- u. Hütt. Ztg. 1861. Nr. 37.
Joachimsthal, Blansko, Liezen: Buchner im Journ. f. pr. Chem. 72, 364.
Mariazell (Steiermark); Schottland: Schafhäutl ebendas. 76, 257.
Russland, Finland, England: Struve ebendas. 79, 321.
England (Holzkohleneisen): Miller ebendas. 50, 413.
Schlesien, Frankreich, Nordamerika: Abel ebendas. 70, 213.

Das Aequivalentverhältniss der elektronegativen und positiven Bestandtheile ist hier:

I.	1 = 1 : 6,0	II.	3 = 1 : 14,3	IV.	1 = 1 : 6,1
	2 6,4	III.	1 = 1 : 7,6		2 6,7
	3 19,0				3 5,7
	4 9,4				4 5,3
	5 8,2				

Die chemische Constitution des Roheisens.

Nach Karsten ist das Roheisen eine chemische Verbindung von Eisen und Kohlenstoff, die im grauen mit freier Kohle (Graphit) gemengt ist.

Unbezweifelt ist das weisse Roheisen, insbesondere das Spiegeleisen (abgesehen von vereinzelten Graphitausscheidungen) ein homogener Körper, und dennoch wechselt seine Zusammensetzung, insofern der Kohlenstoffgehalt von nahe 6 pCt. bis unter 4 pCt. sinken kann. Diese Abnahme wird auch nicht durch eine entsprechende Menge Kiesel oder eines anderen elektronegativen Bestandtheils ausgeglichen, denn die kohlenstoffreichsten Abänderungen (Nr. 1 und 2) sind zugleich die kieselreichsten, und die Aequivalentberechnung (S. 102. 104) ergiebt dasselbe.

Es ist daher die Behauptung von Gurlt*), das Spiegeleisen sei eine Verbindung von 4 At. Eisen und 1 At. Kohlenstoff, schon nach dem Angeführten ganz unbegründet. Ihre Unhaltbarkeit folgt aber auch aus der Berechnung der einzelnen Analysen. Setzt man nämlich voraus, dass eine solche Verbindung, welche gegen 1 Th. Kohlenstoff 18,66 Th. Eisen enthält, in dem Spiegeleisen vorhanden sei, so erhält man folgende Resultate:

1. Lohhütte. 4,19 Kohlenstoff verbinden sich mit 78,21 Eisen. Das ausserdem vorhandene Kieseleisen (mangan) wäre alsdann $= R^{15} Si$.

*) Bergwerksfreund. Band 18. (Berg- u. Hütt. Ztg. 1855.)

2. Hammhütte. 5,14 Kohlenstoff erfordern 95,95 Eisen; es sind aber nur 89,726 vorhanden, und für das Fehlende würden 6,0 Mangan ein Aequivalent sein. Da nun der Mangangehalt nur 4,5 pCt. beträgt, so bleibt für Kiesel, Phosphor und Schwefel weder Eisen noch Mangan. Man kann behaupten, dass auch dieses Eisen Graphit enthalte.

3. Mägdesprung. 3,1 Kohlenstoff nehmen 57,87 Eisen auf, um Fe^4C zu bilden. Die Aeq. von Si, P, S verhalten sich zu denen des übrigen Eisens (Mn, Cu) = 1 : 80.

Auch die Hypothese Gurlt's, dass kleine Mengen Fe^8C, Fe^4Si, Mn^4P, Mn^8S vorhanden seien, dient seiner Annahme nicht zur Stütze.

Fuchs*), welcher schon auf das schwankende Verhältniss vom Kohlenstoff und Eisen im Roheisen aufmerksam machte, erklärte sich gegen die Annahme einer chemischen Verbindung. Er glaubte, das Eisen sei dimorph, als Stabeisen regulär, als Roheisen sechsgliedrig (das spröde weisse Roheisen mit den spröden rhomboedrischen Metallen vergleichend). Gegen diese Ansicht ist zu bemerken, dass die Krystalle des Spiegeleisens nicht sechsgliedrig, die des grauen R. aber wahrscheinlich regulär sind.

Wir sind geneigt, das Roheisen als eine isomorphe Mischung zu betrachten, und daraus das Schwanken seiner Zusammensetzung zu erklären. Eisen, Kohlenstoff, Kiesel, Phosphor krystallisiren regulär; im grauen Roheisen finden wir dieselbe Form; und wenn wir Silber, Kupfer und Zink, regulär krystallisirende Metalle, mit Antimon, Wismuth u. s. w. zweigliedrige Legirungen bilden sehen, so dürfen wir vermuthen, dass auch das Eisen und die übrigen Bestandtheile des Roheisens heteromorph seien, und als Spiegeleisen in zweigliedriger Form erscheinen können.**)

Bezeichnen wir mit Fe das Eisen, Mangan und Kupfer, mit C den Kohlenstoff, Kiesel, Phosphor und Schwefel, so sind die isomorphen Mischungen, welche das Roheisen bildet, den Analysen zufolge:

im Spiegeleisen etwa = $Fe^4C - Fe^6C$
„ weissen Roheisen „ = $Fe^4C - Fe^{12}C$ (oft = Fe^6C)
„ grauen „ „ = $Fe^6C - Fe^{21}C$.

Dabei sind die krystallisirten grauen Roheisenarten eben-

*) Pogg. Ann. Bd. 86. S. 159.
**) Rammelsberg in d. Monatsber. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1863. 188.

so variabel in der Zusammensetzung wie die übrigen, und Gurlt's Annahme, sie seien die bestimmte Verbindung Fe^8C, bewährt sich durchaus nicht.

Quantität der Bestandtheile des Roheisens und Einfluss derselben auf seine Beschaffenheit.

Graphit. Aus den Versuchen Karsten's und Sefström's ergab sich schon, dass der künstliche oder Hohofen-Graphit nicht, wie man früher annahm, Eisen als wesentlichen Bestandtheil enthält, doch ist wohl erst durch Dumas und Stas, gleichwie durch Erdmann und Marchand seine vollkommene Identität mit dem natürlichen Graphit erwiesen worden. Bei Gelegenheit der Atomgewichtsbestimmung des Kohlenstoffs durch Verbrennung von Diamant in Sauerstoff wurde auch Hohofengraphit verbrannt, und es ergab sich nach der Reinigung durch Schmelzen mit Kalihydrat und Digestion mit Königswasser:

	D. u. S. 1.	D. u. S. 2.	D. u. S. 3.	E. u. M.
Kohlenstoff	100,0	99,97	99,68	99,34
Rückstand	0,1	0,10	0,30	0,55
	100,1	100,07	99,98	99,89

Die vollständige Abwesenheit von Wasserstoff wurde gleichzeitig festgestellt.

Trotzdem haben manche Metallurgen in dem Graphit eine Verbindung von Kohlenstoff und Kiesel (Wehrle) oder gar von Kohlenstoff und Kiesel mit Eisenoxydulsilikat (Schafhäutl) sehen wollen.*) Nach Letzterem führt der Luftzug beim Verbrennen die sehr leichte Kieselsäure fort; durch concentrirte Fluorwasserstoffsäure verwandle sich der Graphit in eine helle flockige, Fluorkiesel entwickelnde Masse.

Schafhäutl läugnet sogar das Vorhandensein des Graphits im Roheisen, und behauptet, er bilde sich erst beim Auflösen. Diese seltsame Ansicht wird durch die oft massenhafte Ausscheidung von Graphit aus flüssigem Roheisen im Hoh- und Cupolofen, so wie durch die direkten Beobachtungen Sefström's**) widerlegt.

Das Vorkommen des Graphits beschränkt sich nicht auf das Roheisen, sondern er findet sich oft auf Schlacken und in Höh-

*) Wehrle in s. Lehrb. der Probir- und Hüttenkunde. II. 19. Schafhäutl im J. f. pr. Chem. Bd. 19. S. 159.

**) Poggend. Ann. Bd. 16. S. 168.

lungen derselben. Ob sich daraus auf eine Entstehung aus gasförmigem Kohlenstoff oder gasförmigen Kohlenstoffverbindungen schliessen lässt, bleibt noch unentschieden.

Den Analysen zufolge führt die Anwendung heissen Windes, d. h. eine Temperaturerhöhung, keine Vermehrung des Graphitgehalts mit sich. Nur Gurlt's Versuche mit schottischem Roheisen beweisen, dass das dortige Roheisen um so reicher an Graphit ist, je höher die Temperatur, bei welcher es erblasen wurde, wobei aber zugleich der gesammte Kohlenstoffgehalt eine Zunahme erfährt.

Kiesel. Jedes Roheisen enthält diesen Bestandtheil, der aus der Reduktion von Kieselsäure herstammt. Weisses Roheisen enthält die geringste Menge, nämlich im Allgemeinen höchstens 0,5 pCt., oft aber viel weniger; graues dagegen öfter mehr als 3 pCt. Die Ursache liegt darin, dass weisses Roheisen bei niedrigerer Temperatur erblasen wird. Wird dieselbe Beschickung bei heissem Winde verschmolzen, so steigt die Menge des Kiesels: z. B. in dem Roheisen von Lerbach von 0,48 auf 0,95 pCt., also aufs Doppelte; von Vietz von 1,207 auf 1,475, d. h. in dem Verhältniss von 1 : 1,2; von Gartsherrie von 1,89 auf 3,06 = 1 : 1,6.

Sehr kieselreiches Roheisen ist das manganreiche Spiegeleisen von Theresienthal (Nr. 9), welches 2,73 pCt. enthält. Ein sehr brüchiges graues Roheisen von Hörde ergab bei der Analyse in meinem Laboratorio:

Graphit	1,67
Kohlenstoff	0,40
Kiesel	7,97
Phosphor	3,69
Schwefel	1,21

Die ungewöhnlich grossen Mengen Schwefel und Phosphor lassen es zweifelhaft, welchen Antheil der Kiesel an der schlechten Beschaffenheit dieses Roheisens habe. Eine von Plattner und Kersten*) untersuchte Eisensau vom Ansehen des Spiegeleisens, einem spec. Gew. = 7,17 und einem Gehalt von 8,87 pCt. Kiesel, 1,89 Kohlenstoff, 0,942 Schwefel und 0,18 Aluminium ist kein Roheisen.

Phosphor. Der Phosphorgehalt des Roheisens stammt von der Phosphorsäure der Erze, Zuschläge und Kohlen her. Unter jenen sind die jüngsten Brauneisensteine, die Wiesenerze oder

*) Journ. f. pr. Chem. Bd. 16. S. 196.

Raseneisensteine, am reichsten an Phosphorsäure, die indessen auch den älteren Brauneisensteinen nicht fehlt. Phosphorreicheres Roheisen ist dünnflüssiger und eignet sich gut zur Giesserei, ist aber auch spröde. Im weissen Roheisen steigt der Phosphorgehalt bis auf 0,4 pCt., im grauen bis über 2 pCt., doch soll schon 0,5 pCt. nach Karsten die Festigkeit des Roheisens vermindern (wobei aber gewiss die Natur und Menge der übrigen Bestandtheile von Einfluss ist). Das Maximum, welches Derselbe im Wiesenerzroheisen fand, ist 5,6 pCt.

Arsenik. Seitdem man weiss, dass fast alle Eisenerze Arsenik enthalten, darf man glauben, dass auch im Roheisen wenigstens Spuren davon vorkommen. Schafhäutl will 2,5—4 pCt. Arsenik in einem weissen R. von Alais gefunden haben; Lampadius gab 3,5 pCt. an in einem R. aus arsenikreichen Erzen, Karsten fand es niemals, allein Wöhler wies es in vier verschiedenen Proben nach.

Sein Einfluss auf die Beschaffenheit des R. dürfte dem des Phosphors ähnlich sein.

Molybdän, Vanadin und Titan sind in sehr geringer Menge im R. aufgefunden worden. Das letztere beobachtete ich z. B. im Spiegeleisen von der Lohhütte bei Müsen.

Wolfram. Ist zwar bisher im Roheisen noch nicht gefunden, doch hat Bernoulli*) mit Rücksicht auf den Wolframstahl (s. diesen) versucht, weisses und graues R. mit Wolfram zusammenzuschmelzen. Wird graues Roheisen mit Wolframsäure (bei 20 pCt. und mehr unter Zusatz von Kohle) der Weissglühhitze ausgesetzt, so ist das Produkt bei etwa 12 pCt. Wolfram hellgrau, feinkörnig, sehr hart, überhaupt stahlartig; mit Zunahme des Wolframs steigt die Härte, aber bei 40 pCt. hört die Schmiedbarkeit auf.

Weisses Roheisen wirkt im flüssigen Zustande auf Wolframsäure nicht ein; auf Zusatz von Kohle entstehen weisse Legirungen, die jedoch nicht schmiedbar sind.

Nur der Graphit, nicht der gebundene Kohlenstoff des Roheisens, reducirt hiernach die Wolframsäure.

Das graue Roheisen, welches zu den Versuchen diente, enthielt 3,19 pCt. Graphit und 0,92 gebundenen Kohlenstoff, in Summa 4,11 pCt. Die Legirungen mit 4—48 pCt. Wolfram enthielten nur die 0,9 Kohlenstoff. Spiegeleisen mit 5,19 pCt., und gewöhnliches

---

*) Pogg. Ann. Bd. 111. S. 573.

weisses Roheisen mit 3,41 pCt. Kohlenstoff gaben mit denselben Mengen Wolfram Legirungen mit einem Gehalt an Kohlenstoff, der höchstens 0,74 und 0,16 pCt. geringer als der ursprüngliche war.

Zinn. Nur Schafhäutl hat im Spiegeleisen (von Siegen?) 0,117 pCt. Zinn angegeben.

Zinn und Eisen geben leicht krystallisirte Legirungen, die bei der Reinigung des Zinns u. s. w. erhalten werden. Sie sind weiss, hart und spröde.

Nach Eyferth*) legirt sich geschmolzenes weisses Roheisen mit Zinn, von dem ein Theil beim Erstarren wieder ausfliesst. Mit grauem Roheisen erhält man nach Demselben bei Zusatz von 25 pCt. Zinn unter reichlicher Graphitabscheidung eine obere sehr dünnflüssige spröde und eine untere ähnliche hellere Legirung, oder bei längerer Dauer des Schmelzens nur eine feinkörnige Masse. Der Graphit soll mit Kieselsäure gemengt sein.

Bei Wiederholung dieser Versuche in meinem Laboratorio und Anwendung von 25 pCt. Zinn gab auch Spiegeleisen eine sehr starke Graphitabscheidung und einen krystallinischen Regulus.

Schwefel. Es dürfte wohl kein durchaus schwefelfreies Roheisen geben, da die Erze öfter Schwefeleisen, die Zuschläge schwefelsaure Salze enthalten. Offenbar aber geht ein Theil (als Schwefelcalcium?) in die Schlacken. Schwefelreicheres Roheisen ist leichtflüssiger, wird aber bald dickflüssig und erstarrt schnell, so dass schwefelhaltige Erze leichtflüssige Beschickungen geben und zur Bildung von weissem Roheisen neigen, mithin in möglichst starker Hitze auf graues R. verschmolzen werden müssen.

Der Schwefelgehalt in weissem Roheisen geht bis zu 0,03 pCt., und dürfte auch im grauen nicht viel grösser sein (bis 0,06). Koaksroheisen ist immer etwas schwefelreicher als Holzkohlenroheisen. Der hohe Schwefelgehalt der von Gurlt untersuchten schottischen Roheisen (bis 1,6 pCt.) deutet auf eine untergeordnete Qualität.**)

Nach Karsten scheidet ein Zusatz von Schwefel zu geschmolzenem Spiegeleisen einen Theil Kohlenstoff als schwarze glanzlose Kohle ab. Kommt umgekehrt Schwefel mit flüssigem grauem Roheisen in Berührung, so entsteht eine gewisse Menge Schwefeleisen, und das übrige R. findet man kohlenstoffreicher,

*) Berg- u. Hütt. Ztg. 1861. Nr. 14.

**) Ueber ein Schwefeleisen Fe^4S^3 als Hohofenprodukt s. Kersten in Pogg. Ann. Bd. 59. S. 121.

zuweilen sogar in Spiegeleisen verwandelt. Karsten untersuchte das angewandte Roheisen und das entstandene Produkt:

	Graues Roheisen.	Durch Behandlung mit Schwefel entstandenes graues Roheisen.
Graphit	3,265 pCt.	4,514 pCt.
Kohlenstoff	0,594 „	1,108 „
	3,859 „	5,622 „

			Spiegeleisen.
Graphit	3,312 pCt.	3,937	
Kohlenstoff	0,625 „		5,488 pCt.
Schwefel	0,028 „		0,446 „

Man vgl. Huene: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 26. S. 308. Janoyer: Berg- u. Hütt. Ztg. 1852 u. 1855. Jullien: ebendas. 1859.

Aluminium. Karsten erwähnt des Vorkommens von A. im Roheisen nicht; Andere (Svanberg) wollen es gefunden haben, und Schafhäutl giebt sogar 1 pCt. im grauen Roheisen von Vienne an.

Zink. Aus zinkischen Eisenerzen wird das Zink im Hohofen reducirt und verflüchtigt, und findet sich, abermals in Oxyd verwandelt, als Gichtschwamm (Ofengalmei). Roheisen, aus eisenreichem Galmei erblasen, enthält nach Karsten Spuren von Zink, und ist körnig, sehr weich und brüchig.

Kupfer. Kommt häufig in geringer Menge vor, und soll die Härte und Festigkeit des Roheisens vergrössern.

Mangan. Da die Oxyde des Mangans weit schwerer reducirbar sind als die des Eisens, so geht der grösste Theil des Manganoxyduls in die Schlacken, die deswegen bei Spatheisensteinbeschickungen sehr reich daran sind. Spiegeleisen enthält 4—7 pCt. Mangan; selten ist so manganreiches wie Nr. 9 und 10.*)

Bei der grossen Härte und Sprödigkeit des Mangans lässt sich im Voraus erwarten, dass diese Eigenschaften an manganreichem Roheisen hervortreten werden.

Es ist eine vielverbreitete Meinung, dass manganreiche Eisenerze, z. B. Spatheisenstein (Stahlstein), wegen ihres Mangangehalts sich vorzugsweise zur Gewinnung von Roheisen (Rohstahleisen)

*) Nach List wird auf der Hütte Rüblinghausen bei Olpe Spatheisenstein und ein mit Psilomelan gemengter Brauneisenstein verschmolzen. Es fällt dabei ein weisses sehr hartes kohlenstoffarmes Roheisen, welches 0,686 pCt. Kiesel, aber doch nur 3,8 Mangan enthält. Es ist sehr strengflüssig, giebt jedoch beim Puddeln ein gutes Stabeisen. Bei seiner Bildung scheint eine partielle Entkohlung durch das Manganoxydul stattzufinden. (Poggend. Ann. Bd. 110. S. 328.)

eignen, welches Rohstahl liefern soll. Allein das Mangan ist kein wesentlicher Bestandtheil des Stahls; der Grund liegt darin, dass solche Erze leichtflüssige Beschickungen und in Folge derselben weisses Roheisen (Spiegeleisen) liefern, welches das beste Material für den Rohstahl ist.

Stickstoff. Schafhäutl behauptete zuerst, dass manches Roheisen (und Stahl) Stickstoff enthalte. Seine Angabe, dass jenes mit Kalilauge Ammoniak entwickle, widerspricht dem Verhalten des reinen Stickstoffeisens (S. 85). Marchand *) gelangte zu dem Resultat, dass ein Gehalt an Stickstoff im Eisen nicht mit Sicherheit nachzuweisen sei. Ebenso konnte er in dem Rückstande, den Roheisen beim Auflösen in Säuren hinterlässt, und welcher nach Schafhäutl reich an Stickstoff sein soll, dieses Element nicht finden. Dennoch ist in neuerer Zeit von Calvert, Bouis, Boussingault, Caron, insbesondere aber von Frémy der Stickstoffgehalt des Roheisens und Stahls behauptet worden, ja der Letztere hat sich sogar zu dem Ausspruch veranlasst gesehen, Roheisen und Stahl seien Verbindungen von Eisen mit dem Cyan ähnlichen stickstoff- und kohlenstoffhaltigen Radikalen, deren Natur die Unterschiede der verschiedenen Roheisen- und Stahlarten bedinge.

Mit Hinweisung auf das beim Stickstoffeisen (S. 85) Angeführte mag hier nur bemerkt werden, dass Caron im Roheisen eine Verbindung von Stickstoff mit Kiesel (und mit Titan) annimmt **), und dass die Menge des Stickstoffs, die Bouis in einem grauen Roheisen fand, $\frac{1}{1000}$ pCt. betrug.***)

Ganz abgesehen davon, dass ein so geringer Stickstoffgehalt auf keiner sicheren Bestimmung beruht, ergeben die von mir veranlassten Versuche das schon von Marchand erhaltene Resultat.

Die Auflösung grosser Mengen Spiegeleisen (1 ℔ und mehr) in verdünnter Schwefelsäure giebt ammoniakfreien Eisenvitriol, aus dessen Mutterlauge eine so geringe Menge Ammoniak erhalten wurde, dass sie $\frac{1}{50000}$ pCt. Stickstoff im Eisen entsprechen würde. Der beim Auflösen gebliebene Rückstand war frei von Titan und Stickstoff. Lässt man aber einen solchen Rückstand an der Luft liegen, so giebt er Ammoniak, was offenbar aus der Luft absorbirt wird.

---

*) Journ. f. pr. Chem. Bd. 49. S. 351.

**) Bekanntlich verbindet sich Stickstoff direkt mit Bor, Kiesel und Titan.

***) Eine Uebersicht der hierauf bezüglichen Verhandlungen s. im Journ. f. pr. Chem. Bd. 84. S. 82.

Zerkleinertes Roheisen, welches der feuchten Luft ausgesetzt war, giebt beim Erhitzen mit starken Basen Ammoniak (die Ammoniakbildung beim Rösten des Eisens ist schon durch Austin, Chevallier und Berzelius bekannt).*)

Die Schlacken.

Von grossem Einfluss auf den Schmelzprozess ist die Beschaffenheit der gleichzeitig fallenden Schlacken. Ihre Farbe, Schmelzbarkeit und Zusammensetzung ist in hohem Grade verschieden. Eine gute Hohofenschlacke muss den gehörigen Grad von Flüssigkeit in der Hitze haben, und so wenig Eisenoxydul wie möglich enthalten.

Die Mehrzahl der Hohofenschlacken erscheint im amorphen Zustande, theils glasartig durchscheinend, in dünnen Bruchstücken vollkommen durchsichtig, theils undurchsichtig und mehr emailartig. Die Färbung ist sehr mannichfaltig; so liefern Holzkohlenhohöfen neben grauem Roheisen bläulich graue, grüne, gelbliche Schlacken; bei weissem Roheisen fallen grüngelbe und braune Schlacken; Koakshohöfen geben gewöhnlich dunkler gefärbte braune, blaue u. s. w. — Bei dem Schmelzgang eines und desselben Ofens ist die Farbe der Schlacken, wie später gezeigt wird, ein Kriterium für jenen.

Viele Hohofenschlacken zeigen eine entschieden krystallinische Textur, indem sie bald strahlig, faserig oder blättrig sind. Wirklich krystallisirte Schlacken sind indessen nicht häufig, was ohne Zweifel darin seinen Grund hat, dass die flüssige Masse zu rasch erstarrt. Aber auch glasige Schlacken werden krystallinisch, wenn man sie längere Zeit flüssig erhält, und möglichst langsam erkalten lässt. Sie zeigen demnach dasselbe Verhalten wie das gewöhnliche Glas, welches sich unter gewissen Umständen entglas't, oder durch Glühen in einer Umhüllung schlechter Wärmeleiter zu Reaumürschem Porzellan wird.

Das, was bereits früher (S. 35) über die Zusammensetzung der Schlacken gesagt wurde, findet auch auf die Hohofenschlacken vollkommene Anwendung. Sie sind theils selbstständige chemische Verbindungen, theils Gemenge von solchen, und zwar gehören die krystallisirten, krystallinischen und zum Theil die amorphen der ersten Art an.

*) Rammelsberg in d. Monatsb. d. Berl. Akad. 1862. 692.

Die Basen der Hohofenschlacken sind vorzüglich Kalk, Magnesia, Thonerde, Manganoxydul und Eisenoxydul, seltener (als Folge schwerspathhaltiger Beschickungen) kommt Baryt vor, während kleine Mengen von Alkalien und von Schwefelcalcium gewöhnlich vorhanden sind. In den nach bestimmten Verhältnissen zusammengesetzten tritt die Thonerde häufig, wie die Berechnung zu zeigen scheint, als Vertreter der Kieselsäure auf, wie man es auch bei gewissen thonerdehaltigen Mineralien (Augit, Hornblende) anzunehmen pflegt.

Was den Sättigungsgrad betrifft, so variiren die Hohofenschlacken von Trisilikaten bis zu Singulosilikaten, obwohl die grosse Mehrzahl sich einem mittleren Verhältnisse nähert. Danach ist auch ihr Verhalten zu den Säuren verschieden, insofern die Trisilikate davon wenig angegriffen, Bi- und Singulosilikate aber in der Regel zersetzt werden, wobei man häufig beobachtet, dass sie sich in der Wärme vollständig auflösen, und dass die klare Auflösung bei stärkerem Erhitzen zu einer Gallerte gerinnt.

Es sind sehr zahlreiche Analysen von Hohofenschlacken vorhanden, allein verhältnissmässig nur wenige haben einen grösseren Werth, weil die Umstände, unter denen sie gefallen sind, und die Natur des Roheisens dabei nicht bemerkt wurden. Wenn solche Untersuchungen für den Hohofenprozess von Wichtigkeit sein sollen, so müssen sie mehrfach wiederholt, und mit Rücksicht auf die Natur des Erzes, der Zuschläge und des Roheisens angestellt werden.

Es ist daher im Folgenden nur eine beschränkte Zahl Schlakkenanalysen mitgetheilt, und besonders auf solche Rücksicht genommen, deren bestimmte Zusammensetzung von allgemeinerem Interesse ist, wenn man sie mit der gewisser natürlicher Silikate vergleicht.

I. Singulosilikate.*)

Viele hierher gehörige Hohofenschlacken sind krystallisirt. Alle werden von Chlorwasserstoffsäure unter Gallertbildung zersetzt. Ihrer chemischen Natur nach sind es Doppelsilikate von Monoxyden (Kalk, Magnesia u. s. w.) und Thonerde.

Bekanntlich finden sich unter den Mineralien mehrere isomorphe Singulo-Doppelsilikate, namentlich solche, die dem viergliedrigen System angehören, und die sich durch das Verhältniss der Monoxyde und der Thonerde unterscheiden.

*) Vergl. S. 41.

	Sauerstoff von $\dot{Ca} : \ddot{Al} : \dddot{Si}$	
Humboldtilith	$= 2 : 1 : 3$	$= 6\dot{Ca}^2\dddot{Si} + \ddot{Al}^2\dddot{Si}^3$
Sarkolith	$= 1 : 1 : 2$	$= 3\dot{Ca}^2\dddot{Si} + \ddot{Al}^2\dddot{Si}^3$
Mejonit	$= 1 : 2 : 3$	$= 3\dot{Ca}^2\dddot{Si} + 2\ddot{Al}^2\dddot{Si}^3$
Vesuvian	$= 3 : 2 : 5$	$= 9\dot{Ca}^2\dddot{Si} + 2\ddot{Al}^2\dddot{Si}^3$

Mit einigen derselben stimmen gewisse Hohofenschlacken in der Form und Zusammensetzung überein, und werden daher passend nach ihnen bezeichnet.

Humboldtilithschlacke.

Diese Schlacke bildet rechtwinklig vierseitige Prismen, deren Kanten öfters gerade abgestumpft sind, wodurch regelmässig achtseitige Prismen entstehen; ausserdem ist in der Regel nur eine etwas gekrümmte Endfläche zu beobachten. Neuerlich hat aber Bothe*) derartige Krystalle von der Bettinger Schmelze bei Lebach beschrieben, welche messbare Abstumpfungsflächen der Kanten der Prismen und der Endfläche zeigen, welche mithin zwei Quadratoktaedern angehören, von denen das untergeordnete, auf die schmalen Prismenflächen aufgesetzte das erste stumpfere des anderen ist. Diese Krystalle sind mithin Combinationen des

Hauptoktaeders	$o = a : a : c$
ersten stumpferen	$d = a : c : \infty a$
ersten Prismas	$p = a : a : \infty c$
zweiten Prismas	$a = a : \infty a : \infty c$
der Endfläche	$c = c : \infty a : \infty a$

Wenn an einem Quadratoktaeder der Endkantenwinkel = 2A, der Seitenkantenwinkel = 2C, und die Neigung der Endkanten zur Hauptaxe = α ist, so sind die hauptsächlichsten Winkel:

		Berechnet.
o	2A =	134° 26′
	2C =	66 24
	α =	65 10
d	2A =	145 26
	2C =	49 40
	α =	71 52

*) Journ. f. pr. Chem. Bd. 78. S. 222.

	Berechnet.	Beobachtet.
o : p =		*123° 12′
o : c =	146° 48′	146 29
o : a =	112 47	
d : a =	114 50	114 45
d : c =	155 10	155 18
d : o =	157 13	
d : p =	107 19	

Hieraus folgt das Axenverhältniss

$$a : c = 1 : 0{,}4665 = 2{,}1437 : 1$$ *).

Die Krystalle sind klein, grau und braun, fast durchsichtig, haben ein spec. Gew. = 2,908, schmelzen vor dem Löthrohr schwer zu einem dunkelgrünen Glase, und werden von Chlorwasserstoffsäure unter Gallertbildung zersetzt.

Wenn wir nun dieser in Form und Zusammensetzung dem Humboldtilith entsprechenden Schlacke eine Anzahl anderer krystallisirter Schlacken anreihen, bei denen allein die Prismen beobachtet sind, und selbst solche, deren Form überhaupt nicht bestimmbar ist, so ist dies auf Grund ihrer übereinstimmenden Zusammensetzung geschehen.

1. Bettinger Schmelze. Bothe.
2. Hörde, Westphalen. Grüngraue Krystalle, spec. Gew. = 2,95. R. Mitscherlich**).
3. Ursprung unbekannt. Hellblaue, steinige Masse. Winkler. (In meinem Laboratorio).
4. Weiks bei Merthyr-Tydvil, Wales. Grüne vier- und achtseitige Prismen. Berthier.
5. Dudley, England. Ebenso. Percy.
6. Blackwell-Werke bei Dudley. Ebenso. Percy.
7. Wednesbury-Oak-Werke bei Tipton. Forbes.
8. Henrichshütte bei Hattingen. Von einer Beschickung aus Spath- und Kohleneisenstein bei Koaks. (In meinem Lab.)
9. Dillingen, Rheinprovinz. a. Krystalle. Czudnowicz; b. graue krystallinische Masse. Weisspfennig. (In meinem Laboratorio.)

---

*) Beim Humboldtilith nach v. Kobell = 1 : 0,477.

**) Zeitschrift d. d. geol. Ges. Bd. 15. S. 375.

	1.	2.	3.	4.	5.
Kieselsäure	38,41	34,26	39,05	40,3	38,06
Thonerde	14,19	15,60	14,67	14,0	14,11
Eisenoxyd	0,38	—	—	—	—
Eisenoxydul	2,65	1,00	2,17	1,6	1,27
Manganoxydul	—	3,52	0,45	1,9	0,40
Kalk	40,25	39,48	39,09	35,0	36,34
Magnesia	1,46	2,56	2,92	5,7	7,61
Kali	2,27	1,71	—	—	1,85
Natron	—	0,33	—	—	—
Schwefel	0,42	1,08	1,91	?	0,36
Phosphor	0,23	99,54	100,26	98,5	100.
	100,26				

	6.	7.	8.	9a.	9b.
Kieselsäure	37,63	89,52	36,37	39,66	36,47
Thonerde	12,78	15,11	15,36	11,27	15,38
Eisenoxydul	3,91	2,02	1,85 (Eisenoxydul + Manganoxydul)	1,70 (Eisenoxydul + Manganoxydul)	1,51
Manganoxydul	2,64	2,89			2,75
Kalk	34,00	34,20	38,09	40,07	37,22
Magnesia	6,64	3,49	5,51	4,94	5,41
Kali	1,92	1,06	2,32 (Kali + Natron)	—	—
Natron	—	—			
Schwefel	0,30	0,95	2,00	1,27	1,94
	99,82	99,24	101,50	98,91	100,68

Wenn man den Schwefel als Schwefelcalcium, die Phosphorsäure als drittel phosphorsauren Kalk berechnet, so ist der Sauerstoff der Monoxyde das Zweifache, der der Kieselsäure das Dreifache vom Sauerstoff der Thonerde, und diese Schlacken sind mithin

$$6\dot{R}^2 \ddot{Si} + \dddot{A}l^2 \ddot{Si}^3.$$

Gewiss gehören viele nichtkrystallisirte Hohofenschlacken hierher. Auch eine Cupolofenschlacke von Oldbury, die nach Percy 49,59 Kieselsäure, 11,88 Thonerde, 1,11 Eisenoxydul, 38,2 Kalk, 0,91 Manganoxydul und 1,76 Schwefelcalcium enthält, dürfte dieselbe Verbindung sein.

II. Drittelsilikate.

Gehlenitschlacke.

Der gleichfalls viergliedrige und mit dem Humboldtilith etc. wahrscheinlich isomorphe Gehlenit ist ein basischeres Doppelsilikat, dessen Zusammensetzung sich bei einigen Hohofenschlacken findet, welche deshalb vorläufig nach ihm bezeichnet werden können.

1. Dawes Hohofen bei Oldbury. Dünne rechtwinklig vierseitige Tafeln, weiss und durchscheinend. Percy.
2. Holzhausen bei Homberg, Hessen. Graue quadratische Prismen; spec. Gew. = 2,876. Bunsen*).

	1.	2.
Kieselsäure	28,32	32,22
Thonerde	24,24	27,81
Eisenoxydul	0,27	—
Manganoxydul	0,07	2,67
Kalk	40,12	17,35
Magnesia	2,79	5,57
Natron	—	11,30
Kali	0,64	3,05
Schwefelcalcium	3,38	99,97
Schwefels. Kalk	0,26	
	100,09	

Der Sauerstoff von

	$\dot{R} : \ddot{Al} : \ddot{Si}$	$\dot{R}, \ddot{Al} : \ddot{Si}$
1 =	12,76 : 11,34 : 15,10	6,1 : 4
2 =	11,24 : 13,01 : 17,17	5,7 : 4

Diese kieselsäurearmen und thonerdereichen Schlacken haben also nahezu das Sauerstoffverhältniss von 3 : 3 : 4 gleich wie der Gehlenit, sind also

$$\dot{R}^3 \ddot{Si} + \ddot{Al} \ddot{Si}$$

III. Bisilikate.

Augitschlacke.**)

Mitscherlich hat zuerst dies Bisilikat (insbesondere von Eisenoxydul) in der Form oder von der Spaltbarkeit des Augits unter den Kupferschlacken von Fahlun beobachtet. Ebenso häufig finden sich Bisilikate unter den Eisenhohofenschlacken, deren herrschende Basen dann Kalk und Manganoxydul, daneben Magnesia und Eisenoxydul sind.

Bekanntlich folgen die im Mineralreich vorkommenden Bisilikate, oder die Glieder der Augitgruppe theils dem Krystalltypus des Augits, theils dem der Hornblende. Sie besitzen im ersten Fall Spaltbarkeit nach den Flächen eines Prismas von 93° und 87° (Augitprisma), im zweiten nach denen eines Prismas von

*) Hausmann: Beitrag zur Kenntniss der Eisenhohofenschl. Göttingen. 1854. S. 15.

**) Vergl. S. 42.

124½° und 55½° (Hornblendeprisma) und es kommen auch diese in enger krystallonomischer Abhängigkeit von einander stehenden Prismen als Krystallflächen beider Typen sehr gewöhnlich vor. Es würde deshalb nicht befremden, unter den Augitschlacken auch solche von der Form und Spaltbarkeit der Hornblende zu finden.

So beschreibt Hausmann*) Schlackenkrystalle von Gammelbo (s. unten Nr. 1) als gypsähnliche Combinationen zweier Prismen und der Abstumpfung ihrer scharfen Kanten, durch deren Vorherrschen sie tafelartig sind. Der stumpfe Winkel des einen Prismas ist nach Koch = 123° 55′, wonach dasselbe allerdings das der Hornblende sein könnte; das andere Prisma wäre nach Hausmann dem beim Diopsid vorkommenden gleich, dessen Winkel Mohs zu 130° 56′ angiebt. Ein solches Prisma oder Augitpaar ist jedoch meines Wissens beim Diopsid nicht bekannt, wohl aber findet sich bei der Hornblende ein hinteres Augitpaar a′ : b : 2c (oder ½ a′ : b : c für das Axenverhältniss des Augits), dessen Zuschärfungswinkel = 131° 50′ ist. Diese Beobachtungen verdienen demnach eine Revision.

Ferner beschreibt Scheerer**) an Hohofenschlacken von Ruskberg, welche in Augitform krystallisirt sind (s. unten Nr. 4), andere Krystalle, aus derselben Masse bestehend, jedoch als Prismen von 125° mit einer auf die stumpfen Kanten unter 145° aufgesetzten schiefen Erdfläche sich darstellend. Scheerer sieht darin eine Combination der Hornblende, und man kann in der That die Prismen als die gewöhnlichen Hornblendeprismen (von 124° 30′), die schiefe Endfläche als die dreifach schärfere hintere schiefe Endfläche der Hornblende, a′ : 3c : ∞b deuten (Neigung gegen die Kante des Prismas = 144° 44′).

Was nun die beobachteten Augitformen anbetrifft, so herrscht das Augitprisma vor. Wenn Hausmann an den Krystallen von Ougrée bei Lüttich (Nr. 9) auch ein Prisma a : ⅔b : ∞c von 115° beobachtet hat***), so ist zu bemerken, dass ein solches allerdings mögliches Prisma am natürlichen Augit bisher noch nicht gefunden wurde. Die Abstumpfung der scharfen Kanten des Augitprismas durch die Hexaidfläche a und die der stumpfen durch b, beim Diopsid u. s. w. sehr häufig, scheint auch bei Schlacken-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 81. S. 220.

**) Pogg. Ann. Bd. 93. S. 108. Auch Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 94. S. 79.

***) Studien des Gött. Vereins bergm. Freunde. Bd. 6. S. 348. (Auch Beitr. zur Kenntn. d. Eisenhohofenschlacken, Göttingen 1854.)

krystallen vorzukommen. Ist das Augitprisma (p) nur mit einer derselben combinirt, so entstehen sechsseitige Prismen, welche, wenn a vorhanden ist, 4 Winkel von 133½° und 2 Winkel von 93° zeigen, wenn aber b vorhanden ist, 4 Winkel von 136½° und 2 von 87° besitzen. Bei gleichzeitiger Gegenwart beider Hexaidflächen sind es achtseitige Prismen mit 4 Winkeln von 133½° und 4 solchen von 136½°.

Unter den Hohofenschlacken von Mägdesprung am Harz sieht man oft solche, die in einer glasigen Grundmasse porphyrartig eingewachsene gelbe, grüne oder braune Krystalle enthalten. Nach dem Zerschlagen zeigen diese letzteren rhombische, aber auch scheinbar rechtwinklige (quadratische oder rektanguläre), und endlich auch achtseitige Durchschnitte. Aus diesen gegen die Prismenaxe fast immer schiefen Durchschnitten auf viergliedrige Formen schliessen zu wollen, ist durchaus unthunlich, und Messungen solcher eingewachsenen Krystalle sind unausführbar. Da das Augitprisma selbst nahe rechtwinklig ist, so ist selbst die Messung frei aufgewachsener Krystalle aus Höhlungen oder an der Oberfläche dieser Schlacken sehr schwierig. Ihre Flächen sind nicht hinreichend glatt, sondern mit einem glasigen Ueberzuge gleichsam bedeckt. An scheinbar rechtwinkligen (quadratischen) Prismen beobachtete ich Winkel von 90—92°, und die Neigung der Endfläche gegen eine Prismenfläche fand sich von 90—94°. Diese letzteren Werthe deuten allerdings auf eine gerade Endfläche*). An aufgewachsenen achtseitigen Prismen war die Neigung zweier vorherrschenden Flächen über die schmalen hinweg = 90½°—92°, und die einer breiten zu einer schmalen = 134¾°—135°.

Trotz dieser scheinbaren Annäherung an quadratische Formen bin ich doch der Meinung, dass es zwei- und eingliedrige Augitformen sind, um so mehr, als solche Krystalle dieselbe Bisilikatzusammensetzung haben wie die deutlich augitischen, die mit ihnen zusammen vorkommen. Diese letzteren sind rhombische Prismen m mit einer schmalen Abstumpfung der stumpfen Kanten b und einer auf diese aufgesetzten Zuschärfung p mit schieflaufender Endkante. Nach den sogleich anzuführenden Messungen ist dies eine Combination des Augits, aufgewachsen und verlängert nach der Axe a, mithin

$$p = p = a : b : \infty c \qquad b = b : \infty a : \infty c.$$
$$m = q^2 = b : 2c : \infty a$$

*) Beim Augit bildet die basische Endfläche (c) mit der Prismenfläche einen Winkel von 101°, und mit der Hexaidfläche a einen solchen von 106°.

	Beobachtet.	Berechnet beim Augit.
p : p an a =	88°	87° 6′
p : b =		136 27
$q^2 : q^2$ an c =	80 30′—46′	82 42
„ b =	98—99° 16′	97 18
q^2 : b =	138 54′—139° 30′	138 39

Die krystallisirten Schlacken von Ruskberg sind nach Scheerer theilweise Combinationen des Augitprismas und der auf die scharfe Kante unter 105—106° aufgesetzten basischen Endfläche (s. unten Nr. 4). Diese Krystalle bestehen aus einem faserigen Aggregat zahlreicher Prismen in paralleler Stellung, die eine andere Form als der Gesammtkrystall besitzen und die zugleich eine entgegengesetzt liegende steiler geneigte schiefe Endfläche zeigen. Es ist möglich, dass diese Form dem Typus der Hornblende angehört.

Andere Schlackenkrystalle (Nr. 6) derselben Lokalität haben die oben angegebene Form derer von Mägdesprung (ohne b). Allein es lassen sich nach Scheerer drei verschiedene Combinationen darunter auffinden

1. m : m über b = 93° ; p : p = 148°—150°
2. = 110°—111°; = 120°
3. = 116°—117°; = 112°—113°

In allen Fällen ist der Winkel, den die Kante $\frac{p}{p}$ mit der scharfen Kante $\frac{m}{m}$ bildet, = 105—106°. Danach kann man setzen:

1. m = p = a : b : ∞c ; p = i = a′ : 2b : c
2. = $\frac{4}{3}$p = 4a : 3b : ∞c; = o′ = a′ : b : c
3. = $\frac{3}{2}$p = 3a : 2b : ∞c; = u = a′ : $\frac{4}{3}$b : c

Berechnet man diese Formen beim Augit, so erhält man

		beobachtet
p : p an b =	93°	93°
$\frac{4}{3}$p : $\frac{4}{3}$p „	= 109 10′	110 —111°
$\frac{3}{2}$p : $\frac{3}{2}$p „	= 115 16	116 —117
i : i	= 148 12	148 —150
o′ : o′	= 120 38	120
u : u	= 113 52	112 —113

Andere Krystalle von Ruskberg (Analyse Nr. 5) waren Combinationen des Augitprismas p, der Hexaidfläche b, der vorderen schiefen Endfläche 2r = a : 2c : ∞b und der hinteren 3r′ = a′ : 3c : ∞b.

	Berechnet für Augit.	Beobachtet.
$2r:3r'$ an c =	70° 54'	70°— 71°
$2r:\frac{p}{p}$ =	144 39	144 —145
$3r':\frac{p}{p}$ =	144 27	

Analysen von Augitschlacken (nach dem Gehalt an Thonerde geordnet).

1. Gammelbo, Westmanland (S. 121). Sehr kleine graue tafelartige Krystalle; spec. Gew. = 3,127. Vor dem Löthrohr mit Aufwallen leicht zu einem weissen blasigen Glase schmelzend. Uhrlaub.
2. Jenbach, Tyrol. Diopsidähnlich, grün, nach dem Augitprisma spaltbar, spec. Gew. = 3,2. Von Kobell*).
3. Skis-Hytta, Oestre-Dalarne, Schweden. Nadelförmige Krystalle von Augitform (Sefström). Anal. von Schiölberg**).
4. Ruskberg bei Temesvar, Banat. Grün (S. 121). a. Pfitz. b. R. Richter.
5. Ruskberg (S. 123). R. Richter.
6. Ruskberg (S. 123). Pfitz.
7. Ruskberg. Undeutlich krystallisirt. R. Richter.
8. Olsberg bei Bigge, Westphalen. Beim Verschmelzen von Roth- und Brauneisenstein mit heissem Winde. Weiss und grau, in deutlichen Augitprismen mit einem Augitpaar krystallisirt. Theilweise mit Graphit bekleidet. a. spec. Gew. = 3,024. Rammelsberg. b. Percy. c. Unterlage der Krystalle. Forbes.
9. Ougrée bei Lüttich. Helle Krystalle (S. 121) auf glasiger und steiniger Masse. Montefiore Levy***).

	1.	2.	3.	4. a.	4. b.
Kieselsäure	54,70	57,26	55,81	57,09	57,61
Thonerde	1,54	2,33	2,69	3,94	4,13
Eisenoxydul	0,08	1,66	3,27	1,14	1,12
Manganoxydul	1,66	1,73	0,39	4,83	4,51
Kalk	23,56	23,66	24,06	23,08	22,71
Magnesia	15,37	13,23	13,01	8,34	9,38
Kali	1,15	Spur	—	0,39	0,39
Natron	1,94	Spur	—	—	—
	100.	99,87	99,23	98,81	99,85

*) Bullet. d. Münch. Akad. d. Wiss. 1844. Nr. 34.

**) Jern Contorets Annaler 1826. Vol. X.

***) Bezieht sich die Analyse auf die Krystalle?

	5.	6.	7.	8. a.	8. b.	8. c.	9.
Kieselsäure	51,72	50,95	45,55	55,25	53,37	53,76	42,75
Tonerde	5,10	7,03	7,12	5,71	5,12	4,76	9,09
Eisenoxydul	0,52	2,05	2,17	1,27	0,95	1,48	2,77
Manganoxydul	2,43	4,11	2,35	3,16	1,41	1,30	4,64
Kalk	25,68	26,80	34,20	27,60	30,71	29,48	36,92
Magnesia	12,10	10,52	6,31	7,01	9,50	9,82	0,74
Kali	0,25	—	—	—	—	—	0,39
Schwefelcalcium	1,61	—	0,86	—	—	—	1,64
	99,41	101,46	98,56	100.	100,06	100,60	98,94

In diesen Analysen ist der Sauerstoff von

	$\dot{R} : \dddot{Al} : \ddot{Si}$	$\dot{R} + \dddot{Al} : \ddot{Si}$	$\dot{R} : \dddot{Al} + \ddot{Si}$
1.	13,96 : 0,72 : 29,15	1 : 2,0	1 : 2,14
2.	12,81 : 1,09 : 30,52	1 : 2,2	1 : 2,47
3.	12,89 : 1,26 : 29,74	1 : 2,1	1 : 2,4
4a.	11,34 : 1,84 : 30,45	1 : 2,3	1 : 2,8
4b.	11,58 : 1,93 : 30,70		
5.	12,86 : 2,38 : 27,56	1 : 1,8	1 : 2,3
6.	13,24 : 3,29 : 27,15	1 : 1,6	1 : 2,3
7.	13,29 : 3,33 : 24,28	1 : 1,5	1 : 2,0
8a.	11,70 : 2,67 : 29,45	1 : 2,0	1 : 2,7
8b.	13,10 : 2,39 : 28,44	1 : 1,8	1 : 2,3
8c.	12,98 : 2,23 : 28,65	1 : 1,9	1 : 2,4
9.	12,58 : 4,25 : 22,78	1 : 1,3	1 : 2,1

Sämmtliche Schlacken (ausgenommen Nr. 9) gehören zu den magnesiareichsten, insbesondere die drei ersten, in welchen nahe 1 At. Kalk gegen 1 At. Magnesia enthalten ist. Diese sind es zugleich, welche das Minimum von Thonerde enthalten, wie es sich auch im Diopsid und anderen Abänderungen findet. Bei ihnen sieht man deutlich, dass die Bisilikatformel sich nur dann ergiebt, wenn man die Thonerde als Basis betrachtet. Unter den thonerdereicheren Schlacken, deren Thonerdegehalt ungefähr derselbe wie in den schwarzen Augiten ist, ist dies bei Nr. 4, 5 und 8 ebenso der Fall, während Nr. 6, 7 und 9 nur dann als Bisilikate erscheinen, wenn man die Thonerde der Kieselsäure zurechnet. (Nr. 8a gehört vielleicht nicht hierher.) Eine Entscheidung hierüber muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Eine besondere Betrachtung verdienen diejenigen Hohofenschlacken, welche beim Verblasen von leichtflüssigen mangan-

reichen Beschickungen (Spatheisenstein) mit Holzkohlen neben weissem Roheisen fallen. Sie sind grün oder braun, sehr reich an Mangan, und werden von Säuren leicht zersetzt. Als Beispiel mögen die Schlacken von Mägdesprung am Harz dienen, welche von mir näher untersucht sind*). Die Beschickung besteht aus Spatheisenstein, Braun- und Rotheisenstein, Eisenfrischschlacken und Kalkstein und wird mit heissem Wind auf weisses und halbirtes Roheisen verschmolzen. Die Schlacken erscheinen amorph und krystallisirt. Im ersten Fall bilden sie ein grünes oder bräunliches Glas, in welchem Krystalle von heller oder dunkler grüner Farbe von früher erwähntem Ansehen (S. 122) in geringer oder grösserer Menge porphyrartig eingewachsen sind. Oft nimmt ihre Menge so zu, dass die glasige Grundmasse nur an einzelnen Stellen erscheint, bis endlich das Ganze eine krystallinische grüne Masse bildet, welche auf der Oberfläche oder in Höhlungen mit Krystallen von Augitform bedeckt ist (S. 122), die öfters an der Oberfläche braun erscheinen. Bei Rohgang sind die Schlacken dunkler gefärbt; die amorphen bilden ein dunkelbraunes Glas, in welchem hellere leberbraune Krystalle liegen; auch hier ist oft die ganze Masse krystallinisch.

Das specifische Gewicht fand ich bei den

glasigen:		krystallinischen:	
Bräunlichgrün	3,03—3,05	Dunkelgraugrüne Kryst.	3,01
Braun	3,07	Graugelbe „	3,038
		Grüne krystallin. Schl.	3,04—3,06
		Braune Krystalle	3,062.

Vor dem Löthrohr schmelzen Splitter dieser Schlacken zu einem blasigen Glase. Erhitzt man das grüne Pulver bei Luftzutritt, so färbt es sich oberflächlich braun und nimmt an Gewicht ein wenig zu, wahrscheinlich in Folge von höherer Oxydation des Manganoxyduls. Glasige Schlacke wird beim Erhitzen von aussen nach innen undurchsichtig, steinig.

In verschlossenen Gefässen zum Rothglühen erhitzt, schmelzen die Schlacken zu einer blasigen Masse. Die krystallisirten Abänderungen geben dabei durchscheinende blasige Gläser. Als der Versuch mit den in einer braunen Grundmasse eingeschlossenen Krystallen angestellt wurde, deren spec. Gew. = 3,062 ist, hatte sich letzteres durch das Schmelzen auf 3,053 vermindert.

Alle Abänderungen enthalten etwas Schwefel. Im glühenden

*) Poggend. Ann. Bd. 74. S. 95.

Zustande mit Wasser übergossen, entwickeln sie Schwefelwasserstoff, und schwellen zu weissen oder gelblichen porösen bimssteinähnlichen Massen auf.

Diese Schlacken sind schon früher von mir selbst und unter meiner Leitung analysirt worden; noch neuerlich habe ich einzelne Abänderungen wiederholt untersucht.

A. Amorphe (glasige) Schlacke.

	1. Sehr gaar. Gang R.	2. Gelbbraun Winkler.	3. Gaargang R.	4. Halbirt. G. R.
Kieselsäure	40,00	42,31	41,08	39,19
Thonerde	5,88	5,90	10,88	9,52
Eisenoxydul	4,03	0,92	1,69	3,20
Manganoxydul	25,04	21,33	20,57	23,88
Kalk	20,56	22,46	23,76	24,19
Magnesia	2,41	4,40	0,58	0,62
Schwefel	nicht best.	0,50		
	97,92	97,82	98,56	100,60

	5. Braunes Glas v. Rohgang (Spec. Gew. = 3,07) R.	6. Hellbraunes Glas Bernoully.
Kieselsäure	39,53	39,95
Thonerde	8,30	10,11
Eisenoxydul	3,40	1,54
Manganoxydul	23,93	20,15
Kalk	20,32	26,02
Magnesia	4,15	2,20
Schwefel	0,37	0,41
	100.	100,38

B. Krystallisirte Schlacke.

	1. Kr. aus A. 3. R.	2. Aus A. 4. R.	3. Grüne steinige Schlacken R.	4. Desgl. von gaarem Gang R.
Kieselsäure	41,41	39,03	41,49	42,64
Thonerde	10,56	9,75	4,96	6,58
Eisenoxydul	1,42	4,35	0,44	1,02
Manganoxydul	20,66	21,97	24,85	21,65
Kalk	25,31	24,39	26,66	25,35
Magnesia	0,42	0,64	1,10	0,34
Schwefel	n. best.			
	99,76	100,13	99,50	97,58

	5. Graugrüne Kryst. u. desgl. Masse Spec. Gew. 3,01. R.	6. Ebensolche Krystalle Focke.	7. Gelbgraue Krystalle *) Spec. Gew. 3,038 R.	8. V. Rohgang. Braune steinige Schl. R.	9. Desgl. Krystalle aus A. 5. R.
Kies.	42,28	38,27	40,44	38,58	38,94
Thon.	4,44	12,06	3,71	11,27	7,46
Eiseno.	2,81	1,21	1,05	3,25	3,08
Mang.	17,81	15,43	18,52	24,53	20,40
Kalk	28,31	29,73	29,17	21,55	27,50
Magn.	1,72	2,68	4,90	0,82	0,70
Schw.	0,51	0,45	0,66		0,50
	97,88	99,83	98,45	100.	98,58

Berechnung des Sauerstoffverhältnisses der Bestandtheile (nach Abzug von RS):

		$\dot{R} : \ddot{Al} : \ddot{Si}$	$\dot{R}, \ddot{Al} : \ddot{Si}$	$\dot{R} : \ddot{Si}, \ddot{Al}$
A.	1.	14,6 : 3 : 23,2	1 : 1,3	1 : 1,8
	2.	12,5 : 3 : 24,5	1 : 1,58	1 : 2,2
	3.	7,1 : 3 : 12,9	1 : 1,3	1 : 2,2
	4.	9,0 : 3 : 14,1	1 : 1,2	1 : 1,9
	5.	10,4 : 3 : 16,3	1 : 1,2	1 : 1,85
	6.	8,3 : 3 : 13,5	1 : 1,2	1 : 2,0
B.	1.	7,6 : 3 : 13,4	1 : 1,3	1 : 2,1
	2.	8,7 : 3 : 13,7	1 : 1,2	1 : 1,9
	3.	17,9 : 3 : 28,6	1 : 1,4	1 : 1,8
	4.	12,3 : 3 : 22,1	1 : 1,4	1 : 2,0
	5.	18,2 : 3 : 32,5	1 : 1,5	1 : 1,95
	6.	7,0 : 3 : 11,4	1 : 1,1	1 : 2,0
	7.	23,3 : 3 : 37,4	1 : 1,4	1 : 1,74
	8.	7,3 : 3 : 11,7	1 : 1,1	1 : 2,0
	9.	11,4 : 3 : 18,0	1 : 1,24	1 : 1,8
Grenzen:				
		7 : 3 3 : 12	1 : 1,1	1 : 1,74
		23 : 3 3 : 36	1 : 1,6	1 : 2,2

Bei dieser Berechnung ist auf den Schwefelgehalt, wo dessen Bestimmung fehlt, nicht Rücksicht genommen, daher die Menge der Basen $\dot{R}$ etwas zu gross ist.

Das nächste Resultat ist, dass die amorphe Grundmasse und die eingewachsenen Krystalle gleiche Zusammensetzung haben.

---

*) Anscheinend rechtwinklige vierseitige Prismen.

In Folge des von 4 bis 12 pCt. wechselnden Gehalts an Thonerde würde die Zusammensetzung dieser Schlacken nicht dieselbe sein, wenn man die Thonerde als Basis ansehen wollte; denn dann würden sie als Verbindungen von Singulo- und Bisilikaten erscheinen. Die Krystallform dieser Schlacken ist sicher die des Augits, und da derselbe aus Bisilikaten besteht, so wird auch hier die Annahme, die Thonerde sei ein elektronegativer Bestandtheil, die wahrscheinlichere, womit denn auch das Sauerstoffverhältniss genügender übereinstimmt.

Aehnliche Schlacken haben sich zu Louisenthal (Thüringerwald) früher gebildet, als daselbst manganreicher, von Schwerspath begleiteter Brauneisenstein über einem Blauofen verschmolzen wurde. Bei schnellem Erkalten bildeten sie ein braunes Glas, bei langsamer Abkühlung traten Krystalle auf, oder die ganze Masse wurde gelbgrün, krystallinisch. Credner beschreibt die Krystalle theils augitähnlich, theils als anscheinend quadratische Prismen und Tafeln; spec. Gew. = 3,11 — 3,17.

Zu Pisogna am Lago Iseo in der Lombardei erbläst man weisses Roheisen (zum Theil Spiegeleisen) aus Spatheisenstein, und erhält leichtflüssige steinige hellgrüne Schlacken.

1. Louisenthal. a. Amorphe Schlacke; b. ebensolche, braune; c. quadratische Prismen aus b. Credner.
2. Pisogna. Analyse von Audibert.

	1. a.	1. b.	1. c.	2.
Kieselsäure	38,54	36,63	37,22	43,6
Thonerde, Eisenoxydul	3,13	4,85	3,74	Spuren
Manganoxydul	11,20	19,05	20,51	26,3
Kalk	29,93	25,92	27,07	17,0
Baryt	7,91	7,59	8,26	4,6
Magnesia	9,17	4,71	2,84	4,8
Schwefel	0,90	0,32	0,33	1,0
	100,78	99,07	99,97	97,3

Mit Rücksicht auf das Schwefelcalcium ist in Nr. 1 das Sauerstoffverhältniss

	$\dot{R} : \ddot{Al} : \ddot{Si}$	$\dot{R} + \ddot{Al} : \ddot{Si}$	$\dot{R} : \ddot{Al} + \ddot{Si}$
a.	15,15 : 1,46 : 20,56	1 : 1,24	1 : 1,45
b.	14,26 : 2,27 : 19,54	1 : 1,18	1 : 1,5
c.	14,25 : 1,75 : 19,85	1 : 1,24	1 : 1,5

Sehr bemerkenswerth ist es, dass diese Schlacken in keinem Fall reine Bisilikate sein können. Ist ihre Form die des Augits?

Zerfallende Schlacken. Zincken hat an den Schlacken von Mägdesprung bisweilen beobachtet, dass die glasige Masse, nachdem sie fast erkaltet ist, mit schwachem Geräusch zu einem Pulver zerfällt, so dass die ganze Masse gleichsam in Bewegung geräth, eine Erscheinung, die Fuchs an einem geschmolzenen Gemenge von Thon, Kalk und Magneteisen gleichfalls wahrnahm. Auch auf Königshütte (Oberschlesien) erhielt man bei Versuchen, Eisen und Zink im Hohofen zu gewinnen, bei sehr kalkreicher Beschickung eine zerfallende Schlacke.

1. Mägdesprung. a. Compakt gebliebene Stücke; b. feines Pulver; c. zerfallene Schlacke von späterer Bildung. Rammelsberg.

2. Königshütte. Meyer.

	1.			2.
	a.	b.	c.	
Kieselsäure	36,22	36,47	35,37	18,8
Thonerde	8,14	8,17	6,02	12,3
Eisenoxydul	2,14	2,33	1,26	0,7
Manganoxydul	23,52	20,74	20,52	—
Kalk	28,01	31,73	36,45	56,3
Magnesia	1,92	0,53	0,83	0,5
Baryt	—	—	0,06	—
Kali	—	—	0,58	—
Schwefel	—	0,65	0,31	1,15
	99,95	100,32	101,40	99,75

Hier sind die Sauerstoffverhältnisse:

	$\dot{R} : \ddot{Al} : \ddot{Si}$	$\dot{R} + \ddot{Al} : \ddot{Si}$	$\dot{R} : \ddot{Al} + \ddot{Si}$
1a.	14,29 : 3,81 : 19,32	1 : 1,0	1 : 1,6
1b.	14,21 : 3,82 : 19,45	1 : 1,1	1 : 1,6
1c.	15,65 : 2,82 : 18,86	1 : 1,0	1 : 1,4
2.	15,86 : 5,75 : 15,36	1 : 0,7	1 : 1,3

Es ist wiederum sehr bemerkenswerth, dass auch diese Schlakken in keinem Fall als Bisilikate betrachtet werden können.

Es scheint überhaupt, als ob Verbindungen von Singulo- und Bisilikaten unter den krystallisirten Hohofenschlacken vorkommen. So habe ich in einer grauen durchaus krystallinischen und mit gestreiften rhombischen Prismen bedeckten Schlacke, deren spec. Gew. = 3,28 ist, gefunden:

			Sauerstoff.
Kieselsäure	40,16		21,42
Thonerde	2,75		1,29
Eisenoxydul	7,12	1,58	13,54
Manganoxydul	26,04	5,95	
Kalk	20,15	5,76	
Magnesia	3,12	1,25	
Schwefel	0,63		
	99,97		

Nach Abzug von 0,31 Sauerstoff in $\dot{R}$ ist das Verhältniss:

$\dot{R} : \ddot{Al} : \dddot{Si}$	$\dot{R} + \ddot{Al} : \dddot{Si}$	$\dot{R} : \ddot{Al} + \dddot{Si}$
13,23 : 1,29 : 21,42	1 : 1,5	1 : 1,7

Ein ähnliches Verhältniss zeigt eine gelbbraune krystallisirte Schlacke, die durch Verschmelzen von Frisch- und Puddelschlakken mit Kalk entstanden war, mit Säuren gelatinirt und nach Bargum*) enthält:

			Sauerstoff.
Kieselsäure	47,38		25,27
Thonerde	11,30		5,29
Eisenoxydul	14,11	3,13	11,27
Kalk	27,70	7,91	
Magnesia	0,57	0,23	
	101,06		

Das Sauerstoffverhältniss der Basen und der Säure ist = $1 : 1\frac{1}{2}$, das von $\dot{R}$ und $\ddot{Al} = 2 : 1$, also die Schlacke

$$6\dot{R}^4\dddot{Si}^3 + \ddot{Al}^4\dddot{Si}^9$$

oder, als Verbindung von Singulo- und Bisilikaten betrachtet,

$$(6\dot{R}^3\dddot{Si} + \ddot{Al}^3\dddot{Si}^2) + 2\,(6\dot{R}\dddot{Si} + \ddot{Al}\dddot{Si}^3).$$

Sodann sind hier zwei krystallisirte Hohofenschlacken anzuführen, denen man die Form der Hornblende zuschreibt:

1. Von Borbeck bei Essen, Westphalen. Gurlt**).
2. Von der Saynerhütte. Grüne blättrige Masse mit grossen aufgewachsenen Krystallen, scheinbar regelmässig sechsseitigen Prismen, einer gekrümmten Endfläche und Abstumpfungsflächen zwischen beiden. Sie sind nicht messbar, und haben ein spec. Gew. = 2,89. Schnabel***).

---

*) Berg- u. Hütt. Ztg. 1861. S. 349.

**) Die pyrogeneten Mineralien. S. 76.

***) Poggend. Ann. Bd. 84. S. 158.

	1.	Sauerstoff.	2.	Sauerstoff.
Kieselsäure	46,88	25,00	48,20	25,70
Thonerde	14,78	6,92	8,41	3,93
Eisenoxydul	0,63		0,97	
Manganoxydul	1,48		2,23	
Kalk	32,85	10,44	38,31	11,94
Magnesia	1,48		0,74	
Schwefel	—		0,37	
	99,18		99,23	

Die Sauerstoffverhältnisse sind:

$$\dot{R} : \ddot{Al} : \dddot{Si} \qquad \dot{R} + \ddot{Al} : \dddot{Si}$$
$$1 = 4{,}5 : 3 : 10{,}8 \qquad 1 : 1{,}4$$
$$2 = 9{,}0 : 3 : 19{,}6 \qquad 1 : 1{,}6,$$

so dass

$$1 = 9\dot{R}^4 \dddot{Si}^3 + 2\ddot{Al}^4 \dddot{Si}^9$$
$$2 = 9\dot{R}^4 \dddot{Si}^3 + \ddot{Al}^4 \dddot{Si}^9$$

wäre, wenn man für beide Schlacken das Sauerstoffverhältniss der Basen und der Säure = 1 : 1½ annimmt.

Im Nachfolgenden stellen wir Analysen krystallinischer Hohofenschlacken zusammen, deren Form natürlich nicht genauer bestimmbar, und deren Zusammensetzung zum Theil wohl die von Bisilikaten ist.

1. Grau, krystallinisch. Winkler. (In meinem Laboratorio.)
2. Concordiahütte bei Coblenz. Excentrisch strahlig, grüngrau; spec. Gew. = 3,046. Althans*).
3. Oberweiler, Baden. Grauweiss, blättrig, durchscheinend. Walchner.
4. Concordiahütte. Grau, strahlig; spec. Gew. = 2,754. Geuther.
5. Grau, krystallinisch, einige glasige blaue Stellen einschliessend. Jürs. (In meinem Labor.)
6. Königshütte, Schlesien. Grüngrau, strahlig; spec. Gew. = 2,755. Geuther.
7. Geislautern bei Saarbrücken. Blaugrau, strahlig; spec. Gew. = 2,711. Geuther**).
8. Charleroy. In sechsseitigen Tafeln krystallisirt. Berthier.
9. Charleroy (La Providence zu Marchienne). Quadratische Prismen. Percy.
10. Ilsenburg, Harz. Steinige graue Schlacke. Wiehage. (In meinem Laborat.)

*) Althans: Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 94. S. 348.
**) Geuther: Lieb. u. Kopp Jahresb. 1856. S. 842.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Kieselsäure	52,86	47,55	49,73	49,36	53,60	48,64
Thonerde	3,74	3,65	7,82	8,14	9,83	10,29
Eisenoxydul	1,51	0,14	0,31	3,21	4,18	4,28
Manganoxydul	22,24	8,35	—	5,35	8,46	2,88
Kalk	11,96	36,03	40,78	33,07	23,17	32,67
Magnesia	4,53	1,06	—	0,87	—	1,24
Kali	—	1,02	—	—	—	—
Natron	—	0,38	—	—	—	—
	99,33	98,20	98,64	100.	99,24	100.

	7.	8.	9.	10.
Kieselsäure	43,00	45,0	42,06	40,30
Thonerde	11,61	13,0	12,93	15,76
Eisenoxydul	3,97	2,0	4,94	3,06 (Eisenoxydul + Manganoxydul)
Manganoxydul	1,00	3,5	2,26	
Kalk	38,33	34,0	33,33	38,41
Magnesia	2,09	0,3	1,06	0,89
Kali	—	—	2,69	—
Natron	—	S 0,8	0,46	1,49
	100.	98,6	99,73	99,91

Sauerstoffverhältnisse.

	$\dot{R} : \dddot{Al} : \ddot{Si}$	$\dot{R} + \dddot{Al} : \ddot{Si}$	$\dot{R} : \dddot{Al} + \ddot{Si}$
1.	13,57 : 1,74 : 28,19	1 : 1,8	1 : 2,2
2.	12,90 : 1,71 : 25,34	1 : 1,7	1 : 2,1
3.	11,72 : 3,65 : 26,50	1 : 1,7	1 : 2,6
4.	11,73 : 3,81 : 26,31	1 : 1,7	1 : 2,6
5.	9,46 : 4,60 : 28,60	1 : 2,0	1 : 3,5
6.	11,20 : 4,81 : 25,92	1 : 1,6	1 : 2,7
7.	12,88 : 5,43 : 22,92	1 : 1,25	1 : 2,2
8.	11,07 : 6,08 : 24,0	1 : 1,4	1 : 2,7
9.	11,77 : 6,05 : 22,43	1 : 1,26	1 : 2,4
10.	11,27 : 7,37 : 21,5	1 : 1,15	1 : 2,6

IV. Trisilikate.

Es ist nicht wahrscheinlich, dass reine Trisilikate unter den Hohofenschlacken von bestimmter Zusammensetzung vorkommen. Allerdings hat man mit Hausmann eine auf mehreren Harzer Hütten beobachtete Schlacke, welche derselbe Kieselschmelz genannt hat, als ein Trisilikat bezeichnet, aber die Zusammensetzung bestätigt diese Annahme nicht.

Der Kieselschmelz bildet regelmässig-sechsseitige Tafeln, je-

doch öfter in Combination mit anderen Flächen, die nach Koch*) das zweigliedrige Krystallsystem der Schlacke beweisen. Sie ist von Koch analysirt worden (1). Uebereinstimmend hiermit ist eine in graugelben sechsseitigen Prismen krystallisirte Schlacke von Ilsenburg, welche beim Erblasen von grauem Roheisen mit Holzkohlen gefallen war. Analysirt von W. Gibbs in meinem Laboratorio (2). Später habe ich zwei Abänderungen dortiger Schlacken, dichte (a) und krystallinische (b) von Furbach untersuchen lassen (3).

	1.	2.	3. a.	3. b.
Kieselsäure	57,82	59,65	52,30	51,43
Thonerde	6,91	5,54	9,92	9,49
Eisenoxydul	0,18	2,64	1,04	0,96
Manganoxydul	1,86	0,99	1,50	1,16
Kalk	26,11	27,79	32,23	33,54
Magnesia	3,96	1,09	1,12	1,09
Schwefel	—	—	0,94	1,01
	96,84	97,70	99,05	98,68

Sauerstoffverhältnisse.

	$\dot{R} : \ddot{Al} : \ddot{Si}$	$\dot{R} + \ddot{Al} : \ddot{Si}$	$\dot{R} : \ddot{Al} + \ddot{Si}$
1.	9,50 : 3,23 : 30,84	1 : 2,4	1 : 3,6
2.	9,18 : 2,59 : 31,81	1 : 2,7	1 : 3,7
3a.	9,75 : 4,64 : 27,90	1 : 1,9	1 : 3,3
3b.	10,21 : 4,44 : 27,43	1 : 1,9	1 : 3,0

Es möchte sich nicht rechtfertigen lassen, in solchen Schlakken die Thonerde als Säure zu betrachten. Es sind wohl Verbindungen von Bisilikaten und Trisilikaten.

Aehnlich ist es mit dem Chytophyllit von Hausmann, blättrig-strahligen Schlacken von dunkelgrauer Farbe, die zu Elend und an anderen Orten am Harz vorgekommen sind; spec. Gew. = 2,94 (H.). Die Zusammensetzung derjenigen von Elend ist nach A. Knop**):

			Sauerstoff.
Kieselsäure	54,90		29,28
Thonerde	5,08		2,38
Eisenoxydul	20,79	4,62	10,43
Kalk	20,34	5,81	
	101,11		

*) Beiträge z. Kenntn. krystallin. Hüttenprod. Göttingen 1822.

**) Hausmann, Beitr. zur metall. Krystallkunde. Göttingen 1850.

Das Sauerstoffverhältniss der Basen und der Kieselsäure ist = 1 : 2,3. Eine Schlacke aber, welche über 20 pCt. Eisenoxydul enthält, ist sicherlich eine ungewöhnliche, einen schlechten Ofengang bezeichnende.

Krystallisirte und krystallinische Hohofenschlacken kommen bei vielen Hohöfen gar nicht vor; die glasigen oder steinigen Schlacken derselben, welche bei vollkommen regelmässigem und gutem Ofengang fallen, mögen oft bestimmte Verbindungen, ebenso oft aber auch Gemenge sein, und es ist eine durch nichts erwiesene Behauptung, dass der Hohofenprozess eine Schlacke von bestimmter Zusammensetzung erfordere. Eine Aufzählung der Analysen solcher Schlacken könnte an und für sich kaum einen Werth haben; aber jede einzelne Schlacke, bei welcher man die Zusammensetzung der Erze, der Zuschläge und des Roheisens oder wenigstens dessen Natur kennt, und zugleich auf die Dimensionen des Ofens, auf die Qualität des Brennmaterials, die Grösse der Erz- und Kohlengichten, auf die Menge, Temperatur und Pressung des Windes Rücksicht nimmt, sollte ihrer Zusammensetzung nach bekannt sein.

Die krystallisirten und krystallinischen Schlacken, von denen im Früheren die Rede war, haben gezeigt, dass

die Kieselsäure	von	30	bis	60 pCt.
die Thonerde	„	1	„	28 „
der Kalk	„	20	„	56 „

variirt.

Vergleicht man hiermit die bekannten ziemlich zahlreichen Analysen anderweitiger Hohofenschlacken, so findet man, dass auch hier 60 pCt. Kieselsäure das Maximum sind. Blos eine blauweisse emailartige von Peitz enthielt nach Karsten 70 pCt., war aber vielleicht mit unverbundenen Quarztheilchen gemengt. Der Gehalt an Thonerde wird bisweilen fast = 0, und selbst kalkfreie Schlacken werden angegeben, wie z. B. von der Hammhütte nach Karsten, in welchem Fall jedoch grössere Mengen Manganoxydul und Magnesia zugegen sind.

Was den Eisengehalt anbetrifft, so beträgt derselbe in guten gaaren Schlacken höchstens einige pCt. Tritt aber Rohgang ein, so fallen schwarze eisenoxydulreiche Schlacken. So fand Karsten in den Schlacken von der Hammhütte, und zwar

in der	Gaarschlacke	Rohschlacke
Eisenoxydul	0,14 pCt.	21,5 pCt.

Auch die früher angeführten Analysen lassen diese Erscheinung deutlich hervortreten.

Anderweitige Produkte des Hohofenprozesses.

Ausser dem Roheisen und der Schlacke bietet der Schmelzprozess im Hohofen noch einige Nebenprodukte dar, welche zum Theil in theoretischer Beziehung von grossem Interesse sind.

Der in der Beschickung enthaltene Kalkstein enthält gewöhnlich etwas Alkali. Nicht selten machen auch alkalihaltige Silikate einen Theil derselben aus. Aber selbst manche Eisensteine sind kalihaltig. So fanden z. B. Bunsen und Playfair in dem gerösteten Erz, welches der Hohofen von Alfreton in England verschmilzt, 0,743 pCt. Kali. Eine andere Quelle des Alkaligehalts ist das Brennmaterial, in dessen Asche Kali und Natron enthalten ist. Die genannten Beobachter fanden in der Steinkohle 0,07 pCt. Kali, so dass im Ganzen diesem Ofen täglich 271½ ℔ Kali zugeführt werden. Obwohl nun die Schlacken in der Regel ein wenig Alkalisilikat enthalten, so sind doch die Alkalien in der hohen Temperatur des Schmelzprozesses flüchtig, und daher kommt es, dass man Chlorkalium und Chlornatrium als Sublimationsprodukte in den oberen Theilen des Ofenschachts, besonders da, wo sich die Rast ihm anschliesst, gefunden hat*).

Beide Salze, gewöhnlich mit einander gemengt, haben sich derb und krystallisirt (in Würfeln) gefunden, gleichwie in der Form ausgebrannter Kohlenstücke, so dass die Salzmasse ein Skelett der Holzstruktur bildete. Sie sind luftbeständig. Nach Koch finden sie sich in den Hohöfen von Zorge und Königshütte am Harz in Gesellschaft von Blei und Bleioxyd nach dem Ausblasen oder Dämpfen des Ofens auf der Rast, und zwar in bedeutender Menge; zu Rothehütte kommen sie in den Spalten und Rissen der Vorwand nach dem Dämpfen des Ofens vor.

Von grösserer Wichtigkeit ist die Bildung von Cyankalium im Hohofen. Dieses Salz wurde zuerst an dem Ofen von Clyde bei Aberdeen in Schottland beobachtet, wo es, gemengt mit kohlensaurem Kali und Natron, als weisse Masse aus den Fugen der Mauerung hervordrang.

In neuerer Zeit ist das Vorkommen des Cyankaliums besonders an dem Hohofen von Mägdesprung von Zincken und C.

---

*) Zincken, über das Vorkommen von Chlorkalium in den Hohöfen von Zorge und Rothehütte. — Breislak's Geologie, übersetzt von Strombeck. Bd. I. S. 367. — Koch, Beiträge zur Kenntniss krystallinischer Hüttenprodukte. S. 83.

Bromeis nachgewiesen worden*). Es fand sich, mit Kohle und Blei gemengt, in dem Gestell des ausgeblasenen Hohofens. Wurde die ganze Masse mit Wasser behandelt, so bildeten sich nach längerer Zeit Krystalle von Kaliumeisencyanür, während sich gallertartige Kieselsäure abschied, kohlensaures und cyansaures Kali, und, durch Zersetzung des letzteren, Ammoniak gebildet wurde.

Nach Redtenbacher liefert der Hohofen von Mariazell in Steiermark so viel Cyankalium, dass es in den Handel gebracht wird**).

Eck hat über das Vorkommen des Cyankaliums im Koakshohofen von Königshütte (Schlesien) seine Beobachtungen mitgetheilt***). Als 2½ Fuss über der Form ein eisernes Rohr in der Ofenschacht eingesetzt wurde, drangen mit dem Kohlenoxydgas weisse Dämpfe heraus, welche sich zu Cyankalium verdichteten. Der Kaligehalt der einzelnen Materialien ist nach Eck's Versuchen folgender:

Der ockrige Brauneisenstein ist kalifrei. Der Thoneisenstein enthält 0,11 pCt., der Muschelkalk, welcher als Zuschlag dient, 0,177 pCt., die Steinkohle 0,001 pCt. (der Schieferthon derselben 0,46 pCt.) Kali. Mit Rücksicht auf die Quantitäten von Beschikkung und Brennmaterial gelangen täglich

aus dem Thoneisenstein	4,74 ℔
„ „ Kalkstein	18,98 „
„ den Steinkohlen	0,40 „
	24,12 ℔

Kali in den Ofen, welche 37,46 ℔ Cyankalium liefern könnten, obwohl ein Theil des Kalis anderweitig verbraucht, z. B. in die Schlacken geführt wird.

In noch viel grösserem Maassstabe scheint Cyankalium sich in den mit Steinkohlen betriebenen englischen Hohöfen vorzufinden. Bunsen und Playfair, welche in den Gasen des Ofens von Alfreton Cyan nachwiesen, machten die Beobachtung, dass, wenn die Vorwand des Ofens 2½ Fuss über dem Formniveau durchbohrt wurde, eine stark leuchtende gelbe Flamme herausschlug, aus welcher sich eine dicke weisse Rauchsäule erhob. Brachte man ein eisernes Rohr ein, so setzte sich darin eine grosse Menge

*) Berg- und Hüttenm. Zeitung. 1842. S. 69.
**) Liebig und Wöhler's Annalen. Bd. 47. S. 150.
***) Karsten's Archiv. Bd. 24.

Cyankalium ab. Ihren Versuchen zufolge lieferte der genannte Hohofen täglich mindestens 224,7 ℔ Cyankalium *). Das Innere des eisernen Ableitungsrohrs war mit geschmolzenem Salze überzogen, welches an der Luft schnell feucht wurde, und, in Wasser gebracht, Wasserstoffgas entwickelte, vielleicht in Folge eines Gehalts an Kalium oder Kohlenoxydkalium.

An das Auftreten dieses Salzes knüpft sich unmittelbar die Frage über die Bildung des Cyans. Es bedarf dazu nur der Gegenwart von Kohle, Kali und Stickstoff und einer hohen Temperatur. Fownes zeigte, dass wenn man Stickgas über ein glühendes Gemenge von (stickstofffreier) Kohle und kohlensaurem Kali leitet, 12 pCt. des Kalis in Cyankalium verwandelt werden, und Desfosses und Thompson haben ähnliche Resultate erhalten. Bunsen bestätigte den Versuch, welcher indessen eine zur Reduktion von Kali gehörige Temperatur erfordert und wies zugleich nach, dass der Ursprung des Cyans im Hohofen nicht in Ammoniak gesucht werden dürfe.

Das Cyankalium wird in Dampfform verflüchtigt und wirkt ohne Zweifel auch im Hohofen reducirend auf das Eisenerz, wobei es Stickstoff und Kohlensäure liefert, welche mit den Gasen entweichen, so wie kohlensaures Kali, welches von neuem die Bildung von Cyankalium veranlassen muss. Die Entstehung des Cyans ist zugleich die Ursache, weshalb die Ofengase oberhalb der Form ein grösseres Verhältniss des Sauerstoffs zum Stickstoff als die atmosphärische Luft zeigen.

Neben diesen Salzen findet man im Hohofen zuweilen Massen von Kieselsäure, welche schon von Grignon unter dem Namen Eisenamianth beschrieben, und von Vauquelin chemisch untersucht wurde. Nach Koch erscheint sie theils faserig, seidenglänzend, in kugeligen und traubigen äusseren Formen, theils erdig, von mehr oder minder festem Zusammenhang. Gewöhnlich findet sich die Kieselsäure im Gestell der Hohöfen in den Höhlungen der Gestellmasse und der Eisensauen, entweder für sich oder zwischen Graphitblättern. Sie ist wohl niemals eine blosse Abscheidung, sondern ein Oxydationsprodukt von reducirtem Kiesel oder durch Einwirkung von Wasserdämpfen aus flüchtigen Kieselverbindungen (z. B. Fluorkiesel) abgeschieden.

Schon L. Gmelin fand, dass die Kieselsäure der Hohöfen in Kalilauge löslich ist. Da ihr spec. Gew. = 1,84—2,32 ist, so

*) Die oben angegebenen 271½ ℔ Kali würden 377½ ℔ Cyankalium geben.

folgt, dass sie amorphe Kieselsäure ist. Nach Schnabel's Analyse enthält eine Probe aus der Gestellmasse (Ofensau) des Olsberger Ofens 98,13 Kieselsäure, 1,24 Thonerde und 0,46 Kalk*). Nach H. Rose**) entwickelt sie beim Schmelzen mit Kalihydrat etwas Ammoniak, was auf einen Gehalt an Stickstoffkiesel deutet, allein die Menge des Stickstoffs betrug in einem Versuche nur 0,28, in einer anderen Probe (von Rübeland am Harz), die 1,9 pCt. Graphit und 1,26 pCt. Cyanstickstofftitan enthielt, nur 0,1 pCt., so dass der Stickstoffgehalt vielleicht der Gegenwart dieser Titanverbindung zuzuschreiben ist.

Magneteisen. Wenn Spatheisensteine geröstet werden, so verwandeln sie sich zum Theil in Eisenoxydoxydul, und an den Stellen, wo die Masse ins Schmelzen kam, findet man zuweilen diese Verbindung in scharf ausgebildeten regulären Oktaëdern krystallisirt, ganz von dem Ansehen des natürlichen Magneteisensteins.

Aber auch der Hohofen liefert zuweilen diese Substanz. Die unter dem Bodenstein des Gestells zur Abhaltung der Feuchtigkeit eingelegten Platten von Gusseisen finden sich nach mehreren Jahren mit kleinen Krystallen von Eisenoxydoxydul bedeckt, an deren Entstehung Wasserdämpfe ohne Zweifel wesentlich Antheil nehmen. Auch wenn in Ritzen des Wallsteins flüssiges Roheisen eindrang, findet man diese Verbindung später darin***).

Zinkoxyd. Sehr viele Eisensteine enthalten kleine Mengen Zink, oder sind von Galmei und Blende begleitet. Bei ihrem Verschmelzen wird das Zink reducirt und verflüchtigt sich, indem es sich an der Luft von neuem oxydirt. Das entstehende Zinkoxyd setzt sich an den kälteren Theilen des Ofenschachts an, oft in ansehnlicher Menge und besonders in der Nähe der Gicht, daher es den Namen Gichtschwamm oder Ofenbruch führt. Es findet sich derb, rindenförmig, blättrig strahlig, selbst krystallisirt in anscheinend regulären sechsseitigen Prismen, die wegen ihrer gelben oder grünen Färbung dem Grünbleierz zuweilen sehr ähnlich sehen. Schon Hausmann hat diese Krystalle beschrieben, die nach ihm aber zweigliedrig sind und sich auf ein Rhombenoktaëder zurückführen lassen, dessen Flächen gegen die Axe c unter 40° geneigt sind. Da das Prisma $a : b : \infty c$ Winkel

---

*) Pogg. Ann. Bd. 85. S. 462.

**) Ebendas. Bd. 108. S. 25 u. 651.

***) Koch a. a. O. S. 22.

von 120° und 60° hat, so ist der Habitus der Krystalle der des sechsgliedrigen Systems*). Solche Krystalle finden sich vorzugsweise in den Ritzen der Gestellsteine und sind von vielen Hütten bekannt. Vernon, Delesse und ich haben sie untersucht und aus fast reinem Zinkoxyd bestehend gefunden.

Der derbe Ofenbruch ist gewöhnlich graugrün oder durch Kohle schwarz gefärbt. Anthon fand in einem solchen: Zinkoxyd 74,9; Eisenoxyd 13,9; Kieselsäure 6,8; Bleioxyd 0,8; Kalk 1,7.

Metallisches Blei findet man nicht selten unter dem Sohlstein des Gestells, oft in bedeutender Menge, gewöhnlich mit einem Ueberzug von hochrother Mennige bedeckt.

Titan. Im J. 1822 machte Wollaston bekannt, dass in den Hohofenschlacken von Merthyr-Tydvil kupferrothe Würfel vorkommen, die sich auch auf anderen englischen Hütten fänden, und welche er für metallisches Titan erklärte, eine Meinung, die längere Zeit geltend blieb. Man hat dieses interessante Produkt später auch in Deutschland vielfach angetroffen; Walchner, Karsten, Hünefeld, Nöggerath (welcher Oktaëder beobachtete), Zincken, Laugier, Stumm u. A. haben sie beschrieben und untersucht. Sie kommen nicht blos in Schlacken, sondern vorzüglich in den Gestellsteinen und Eisensauen vor. Blumenau gab eine Notiz über die ansehnliche Menge dieses Körpers, welcher sich beim Ausblasen des Hohofens von Rübeland am Harz vorfand. Eine Masse halbgefrischten Eisens war mit der Masse des Gestellsteins (Sandstein) vielfach verschmolzen, und in den Sprüngen dieses letzteren hatte sich das meiste Titan abgesetzt, und war oft ganz frei von Eisen. Theils derb, theils in Würfeln von ansehnlicher Grösse krystallisirt, fand man es in grösster Menge zunächst der eisernen Bodenplatte, also in der grössten Entfernung vom Eisen.

Schon Zincken hatte die Beobachtung gemacht, dass diese Titanwürfel beim Glühen in Tiegeln in sehr hoher Temperatur flüchtig seien, und aus ihrem Vorkommen mit reiner Kieselsäure auf und in Schlacken geschlossen, dass sie ein Sublimationsprodukt seien**).

Nun hat Wöhler gezeigt***), dass diese Substanz nicht metallisches Titan, sondern ein Stickstofftitancyanür, d. h. eine

*) Vergl. Koch a. a. O. S. 24.

**) Poggend. Ann. Bd. 28. S. 160.

***) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 73. S. 34.

Verbindung von Stickstofftitan mit Titancyanür ist, der Formel $TiCy + 3Ti^3N$ entsprechend. Es gab nämlich die Analyse der Substanz (von dem zuvor erwähnten Vorkommen in Rübeland), verglichen mit der nach der Formel berechneten Zusammensetzung:

	gefunden	berechnet
Titan	77,26	78,00
Stickstoff	18,30	18,11
Kohlenstoff	3,64	3,89
Graphit	0,92	100.
	100,12	

Schmilzt man die Substanz mit Kalihydrat, so entwickelt sich Ammoniak. Glüht man sie in einem Strom von Wasserdämpfen, so gehen Wasserstoffgas, Ammoniak und Blausäure fort. Merkwürdigerweise behalten die in Titansäure verwandelten Krystalle bei diesem Versuch die Würfelform, bestehen aber, unter dem Mikroskop betrachtet, aus einem Aggregat diamantglänzender spitzer Quadratoktaëder, welche den Anatas mit allen seinen Eigenschaften repräsentiren. Von Säuren werden sie nicht angegriffen. Mit Metalloxyden (Blei-, Kupfer-, Quecksilberoxyd) gemengt, wird diese eigenthümliche Verbindung unter starker funkensprühender Feuererscheinung oxydirt, wobei jene Oxyde reducirt werden. Wöhler vermuthet, dass ihre Bildung im Hohofen mit der des Cyankaliums zusammenhänge, denn sie lässt sich durch Glühen von Titansäure mit Kaliumeisencyanür darstellen. Er bestätigt zugleich Zincken's Erfahrung über ihre Flüchtigkeit in starker Hitze.

Das Verschmelzen der Eisenerze.

Vorbereitung der Erze. Man hat die Erfahrung gemacht, dass frisch geförderte Erze sich schwerer reduciren und mehr zur Bildung weissen Roheisens Neigung haben als verwitterte oder gebrannte. Es ist dies wohl eine natürliche Folge ihres festen Zusammenhanges und ihres Wassergehalts, durch dessen Verdampfen die Temperatur im Ofenschacht unnöthigerweise erniedrigt wird.

Das Verwittern oder Abliegen lockert den Zusammenhang vieler Erze auf, besonders solcher, welche Schwefelkies enthalten, indem dieser sich zu schwefelsaurem Eisenoxydul oxydirt, welches der Regen aus der Masse auswäscht*).

*) Nordenskiöld hat vorgeschlagen, schwefelhaltige Erze in Wasserdämpfen zu rösten, wobei der Schwefel als Schwefelwasserstoffgas fortgeht.

Dieselbe Wirkung hat das Brennen oder Rösten, welches ausserdem die Feuchtigkeit fortschafft und überhaupt flüchtige Stoffe austreibt. Deshalb werden Spatheisensteine unter Verlust ihrer Kohlensäure und partieller höherer Oxydation dadurch in Eisenoxydoxydul verwandelt und ändern ihre Farbe in grauschwarz. Eine zu hohe Temperatur, bei welcher ein Schmelzen, selbst die Bildung von Eisenoxydulsilikat erfolgen, ein Theil Eisen mithin verschlackt werden könnte, muss vermieden werden. Unter diesen Umständen bildet sich beim Rösten von Kohleneisenstein (Blackband) neben krystallisirter Frischschlacke geschmeidiges weiches metallisches Eisen.

Man brennt Eisenerze in offenen Haufen oder in Stadeln, oder in eigenen Röstöfen, welche gewöhnlich Schachtöfen sind, in denen das Erz, mit Holzkohlen, Koaks oder Steinkohlen gemengt, mässig stark erhitzt wird. In Schweden und Finland benutzt man Gichtgase zum Erzrösten, führt sie durch Röhren in einen Schachtofen, und lässt sie durch einzelne Kanäle ausströmen *).

Vgl. Plattner: die metallurgischen Röstprozesse. S. 220.

Der Schmelzprozess. Aus dem, was im Allgemeinen über diesen Prozess gesagt worden, ergiebt sich die Nothwendigkeit, dass neben dem Eisenoxyd diejenigen Substanzen vorhanden sein müssen, welche die Schlackenbildung zur Folge haben. Sehr häufig verschmilzt man Eisensteine verschiedener Qualität, welche gemengt diese Bedingung erfüllen und zugleich den für den Betrieb wichtigen Vortheil gewähren, dass ein solches Gemenge in seiner Beschaffenheit, insbesondere seinem Eisengehalt, sich immer gleich bleibt, und der Schmelzgang daher keine Aenderung erleidet. Das Gemenge heisst die Gattirung.

Hat man hingegen nur eine gewisse Sorte Erz zu seiner Verfügung, so sind deren nichtmetallische Begleiter in der Regel für sich allein nicht im Stande, die Schlacke überhaupt, oder doch nicht in der nöthigen Menge zu bilden, wie es z. B. der Fall ist, wenn man ein in Kalkstein brechendes Erz verschmilzt. Alsdann sind Zuschläge erforderlich, welche so gewählt werden müssen, dass ein schmelzbares Silikat oder Silikatgemenge sich bilden kann, wobei die S. 32 und 46 angegebenen Grundsätze leitend sind.

---

*) S. Tunner in der Berg- und Hütt. Ztg. 1852. Nr. 36. Ueber das Rösten des Kohleneisensteins: Haardt in der Ztschrft. f. d. pr. B.-H.-u. Salinenwesen. Bd. 9. S. 168.

Enthält die Beschickung sehr viel Eisen, so ist beim Verschmelzen ein Verlust unvermeidlich, indem dann der Mangel einer hinreichenden Menge Schlacke durch Bildung von Eisenoxydulsilikat ersetzt, mithin Eisen verschlackt wird. Man betrachtet einen Gehalt von 45 bis 50 pCt. Metall in der Beschikkung als das Maximum, verschmilzt aber nach Maassgabe der Lokalität selbst viel ärmere, 20—30 pCt. Eisen enthaltende Beschickungen noch mit Vortheil.

In früheren Zeiten, wo man nicht Roheisen, sondern unmittelbar Stabeisen, oder vielmehr ein stahlartiges Stabeisen darstellte, schmolz man die Eisenerze in Heerden, sogenannten Rennfeuern oder Luppenfeuern, vor dem Gebläse, und erhielt auch dann noch dieselben Produkte, als man niedrige Stück- oder Wolfsöfen einführte. Jetzt geschieht das Verschmelzen der Erze auf Roheisen fast ausschliesslich in Blauöfen und Hohöfen, welche sich wesentlich nur durch die Art ihrer Zustellung unterscheiden, insofern die letzteren mit offener Brust arbeiten, d. h. einen Vorheerd haben, aus dem ein fortdauerndes Abfliessen der Schlacken möglich ist. Blauöfen sind da vorzüglich in Anwendung, wo reiche leichtflüssige Beschickungen zu weissem Roheisen verblasen werden; Hohöfen aber da, wo strengflüssigere Beschickungen, welche eine höhere Temperatur erfordern, graues Roheisen liefern sollen.

Die Construktion dieser Schmelzapparate und der dazu erforderlichen Gebläse, als nicht hierher gehörig, übergehend, beschränken wir uns auf den Schmelzprozess selbst.

Die relativen Mengen der abwechselnd durch die Gicht aufgegebenen Massen der Beschickung und des Brennmaterials, der Erz- und Kohlengichten, lässt sich im Allgemeinen kaum feststellen, weil sie nach der Beschaffenheit der Materialien variiren, und lockere Erze, leichtflüssige Beschickungen weniger Brennstoff erfordern. Holzkohlen und Koaks werden (jene in den Blauöfen ausschliesslich) angewandt, Steinkohlen in England in neuerer Zeit, wie in einem späteren Abschnitt gezeigt werden soll. Von Koaks bedarf man, dem Volumen nach, stets weniger als von Holzkohlen. In Deutschland rechnet man auf eine Kohlengicht etwa 15 bis 30 Kubikfuss Kohlen, in Schweden und Russland bis 80, bei den grossen englischen Hohöfen selbst 100 Kubikfuss.

Die Ersparung an Brennstoff verdient jedenfalls die grösste Beachtung, und Versuche sind unerlässlich, das Minimum fest-

zustellen, welches unter gegebenen Umständen genommen werden kann.

Was die **Windführung** betrifft, so richtet sich die durch die **Weite der Düsen** bedingte Menge, und die durch die **Pressung** bedingte Schnelligkeit der einströmenden Gebläseluft nach der Grösse des Ofens, der leichteren oder schwereren Schmelzbarkeit der Erze und der Natur des Brennmaterials. Theoretisch würden für jedes Pfund Kohle, welches zu Kohlenoxydgas verbrennt, $5\frac{2}{3}$ ℔ = 66 Kubikfuss Luft erforderlich sein; in der Wirklichkeit bedarf man indessen etwas mehr. Nach **Karsten** verbraucht ein Hohofen von

30 bis 35 Fuss Höhe	750 bis 850 Kubikfuss	
36 „ 40 „ „	1000 „ 1200 „	
45 „ 50 „ „	1500 „ 2000 „	
Koakshohöfen	1800 „ 2000 „	

Luft in jeder Minute. Der durch ein Wasser oder Quecksilber enthaltendes Manometer zu beobachtende Druck, die **Pressung** der Luft, muss um so grösser sein, je dichter die Kohlen. So wendet man bei lockeren Holzkohlen 1 Zoll, bei dichten 2, bei leichten Koaks 3, bei dichten bis 6 Zoll Quecksilberdruck an.

Beschaffenheit des Schmelzganges. Da eine möglichst vollkommene Reduktion des Erzes der hauptsächlichste Zweck des Schmelzprozesses ist, und ein gleichförmiges Fortschreiten desselben den guten Erfolg stets begleitet, so ist es vor allem nöthig, Kennzeichen für den jedesmaligen Gang des Ofens zu haben. Sind alle Bedingungen eines guten Erfolges gegeben, ist die Beschikkung hinreichend leichtflüssig, trennen sich Roheisen und Schlacke vollkommen, und erscheint letztere mehr saiger als frisch, dabei hell gefärbt, so heisst dieser Fall **gaarer Gang** (hitziger Gang). Das Produkt kann weisses wie graues Roheisen sein.

Mangelt es in Folge zu starker Erzgichten, feuchter Erze an der hinreichenden Temperatur, oder bei strengflüssigen Beschikkungen an den passenden Zuschlägen in richtigem Verhältniss, so erfolgt eine unvollständige Reduktion, die Schlacke wird durch Aufnahme von Eisenoxydul flüssiger und dunkel gefärbt, und man hat den **Rohgang** (scharfen oder übersetzten Gang), wobei sich weisses kohlenärmeres Roheisen bildet.

Für die Beurtheilung eines guten gaaren Schmelzganges dienen folgende Kennzeichen:

1. **Die Gichtflamme.** Sie muss mit einer gewissen Lebhaftigkeit herausschlagen und nicht rauchen, denn eine dunkle

rauchige Flamme beweist, dass die Hitze im Ofen zu gering, und Rohgang eingetreten ist. Viel Gichtsand ist ein Beweis des guten Durchströmens des Windes durch die Schmelzsäule.

2. Das Niedergehen der Gichten muss gleichförmig und regelmässig erfolgen. Ein Rücken (Rutschen) und Kippen der Gichten deutet auf Versetzungen im Ofen und bringt Störungen im Gang der Operation hervor. Es sind in neuerer Zeit vielfache Beobachtungen über das Niedergehen der Gichten im Hohofen gemacht worden, in Betreff deren wir auf folgende Abhandlungen hinweisen:

Wachler: Ztschrft. f. d. pr. B.- H.- u. S. Bd. 3. S. 269; auch B.- u. H. Ztg. 1856. Nr. 18.

Schulze: Ebendas. Bd. 4. S. 97. und 1856. Nr. 47.

Stahlschmidt: Ebend. Bd. 5. S. 135. und 1860. Nr. 6.

3. Das Ansehen der Form. Sie muss hell, blendend weiss sein, während sie bei Rohgang dunkelroth erscheint. Zuweilen bildet sich im Gestell um die Form herum ein Ansatz von kaltgeblasener Schlacke, die Nase, womit gewöhnlich eine Ausscheidung von gefrischtem Eisen verbunden ist. Diese Massen hat der Schmelzer baldmöglichst zu beseitigen.

4. Die Flamme vor dem Tümpel, welche bei Oefen mit offener Brust nur während des Entfernens der Schlacke aus dem Gestell hervorschlagen darf, würde, zu anderen Zeiten erscheinend, beweisen, dass eine Verstopfung im Ofenschacht den Luftzug hindert.

5. Die Schlacken. Für die empirische Beurtheilung des Ofenganges dienen Farbe, Zustand der Flüssigkeit und Art ihres Erstarrens. Obwohl nun die Farben der Schlacken sehr mannigfaltig sind, so steht doch im Allgemeinen fest, dass der gaare Gang hellere, glasige oder steinige Schlacken liefert, welche sich beim Uebergiessen mit Wasser häufig stark aufblähen und saiger sind, mithin langsam fest werden. Schlacken von Koakshohöfen erscheinen nie so licht gefärbt, und sind auch mehr emailartig, undurchsichtig. Der Rohgang liefert sehr dunkle, selbst schwarze, rasch erstarrende, oft ganz matte Schlacken. Bunte Schlacken sind die Folge eines ungleichförmigen Schmelzganges.

Helle aber sehr blasige, erdige, halbgeschmolzene Schlacken, die sich nicht gut vom Roheisen trennen, sind eine Folge mangelnder Hitze. Erfolgen bei gaarem Gange steinige Schlacken, so ist umgekehrt die Temperatur sehr hoch, und es lässt sich dann der Erzsatz verstärken oder die Menge des Windes durch engere Düsen vermindern.

6. **Das Roheisen.** Hier kommt es auf Farbe, Consistenz und Art des Erstarrens an, wiewohl sich keine allgemeine Regeln aufstellen lassen, da man je nach der ferneren Verwendung des Produkts bald weisses, bald graues oder halbirtes Roheisen erbläst.

Das Erblasen von weissem und grauem Roheisen.

Es ist von grosser Wichtigkeit, die Umstände zu kennen, welche die Bildung der beiden Roheisenarten herbeiführen. Im Allgemeinen ist es erwiesen, dass eine verhältnissmässig niedrige Temperatur, welche den Schmelzpunkt des Roheisens nicht oder nur wenig überschreitet, weisses Roheisen liefert. Dieses bildet sich daher ebensowohl bei gaarem Gang aus leichtflüssigen Beschickungen, als auch bei Rohgang, wenn die Temperatur aus irgend einem Grunde (Mangel an Luftzug, Feuchtigkeit) sinkt, oder bei weiten Ofenschächten. Dagegen verlangt graues Roheisen, was vielleicht immer erst aus weissem entsteht, eine weit über seinen Schmelzpunkt hinausgehende Temperatur, wird sich also stets bei höheren Hitzgraden, in höheren und engeren Schächten, aus strengflüssigeren Beschickungen, bei dichterem Brennmaterial (Koaks) bilden. Mit steigender Hitze wird es ärmer an Kohle, aber reicher an Kiesel und Mangan. Aus schwefelhaltigen Erzen muss bei starker Hitze sehr graues Roheisen erblasen werden*).

Für die Giesserei ist, wie aus dem Verhalten des Roheisens in der Schmelzhitze und aus seinen physikalischen Eigenschaften erhellt, das graue vorzugsweise anwendbar, während für die Darstellung des Stabeisens das weisse den Vorzug hat. Da, wo man für diesen Zweck das letztere nicht erblasen kann, macht man die Beschickung wenigstens leichtflüssig und giebt starke Hitze, um ein graues Roheisen zu erhalten, welches sich leicht in weisses umändern lässt.

Nach den Versuchen von Eck hat der Wasserdampf einen eigenthümlichen Einfluss auf die Qualität des Roheisens. Wird nämlich durch einen Hohofen, welcher graues Roheisen liefert, eine gewisse Menge Wasserdampf getrieben, so erhält man weisses Roheisen, eine Folge der gleichzeitig sinkenden Temperatur. Bei weniger Wasserdampf blieb es zwar grau, zog sich aber beim Erkalten stärker als das gewöhnliche zusammen, so dass es z. B.

*) Vergl. Seite 112.

für emaillirte Geschirre nicht benutzt werden konnte, während es ein sehr gutes Stabeisen lieferte. Vielleicht kommt diese Eigenschaft dem schwefelfreien Roheisen zu.

Anwendung roher Brennstoffe.

Da mit der Holzverkohlung ein ansehnlicher Verlust an brennbaren Elementen, an Kohlenstoff und Wasserstoff verbunden ist, so hat man in neuerer Zeit versucht, Holz im Hohofen anzuwenden, wobei die in Folge der Zersetzung in der Hitze entwickelten brennbaren Gase die Reduktion befördern. Allein es stellen sich der Anwendung des Holzes doch Hindernisse entgegen, insbesondere sein beträchtlicher Wassergehalt, der eine schädliche Abkühlung des Schachts bewirkt, so wie das in Folge des Schwindens eintretende unregelmässige Niedergehen der Gichten. 250 ℔ Holz scheinen die Wirkung von 100 ℔ Holzkohle im Hohofen zu haben. Dennoch benutzt man in Deutschland an mehreren Orten lufttrocknes oder scharf getrocknetes zerschnittenes Holz, zu ⅓ bis ⅔ den Kohlen zugesetzt, mit Vortheil und ohne Störung des Schmelzganges.

Ueber die Verwendung von Holz beim Hohofenbetrieb s. Berg- u. Hütt. Ztg. 1853. Nr. 1 (den Hohofen von Rübeland am Harz betreffend, bei welchem etwa gleiche Volume Kohlen und Holz angewendet wurden). Lamy ebendas. 1859. Nr. 31. Ebeling ebendas. 1859. Nr. 48.

In anderen Gegenden (Frankreich, Belgien) hat man gedörrtes Holz beim Hohofenbetrieb eingeführt. Nach Versuchen von Sauvage stellt Holz, wenn es durch Erhitzen beinahe ⅓ seines Gewichts und die Hälfte seines Volums verloren hat, ein dichteres Brennmaterial als die Kohle dar, welches bei gleichem Volum dieselbe Wärmemenge entwickelt. Beim Dörren treibt man es aber nicht bis zu diesem Punkt und erreicht doch fast dieselben Vortheile. Da, wo diese Verwendung des Holzes eingeführt ist, hat sich die Holzconsumtion um ⅓ vermindert.

Das Dörren des Holzes hat man mit Hülfe der Gichtflamme und anderer Erhitzungsapparate sowohl, als auch im Walde an Ort und Stelle versucht.

Selbst Torf hat man zum Betrieb von Hohöfen angewandt. Delesse hat das Verfahren auf den Werken von Ransko im südwestlichen Böhmen beschrieben. Der Torf kommt erst nach längerem Austrocknen an der Luft unter Schuppen zum Gebrauch.

Man verschmilzt dort braunen Thoneisenstein von 20 pCt. Eisengehalt, mit ⅓ geröstetem Magneteisen, mit Zuschlag eines unreinen Kalksteins bei heissem Winde (von 150° C.) und producirt wöchentlich etwa 300 Ctr. Das Verhältniss der Kohle und des Torfs hat man mehrfach geändert; 1 Vol. Kohle gegen 1,16 Vol. Torf war aber ein passendes. Es ergab sich zugleich, dass 1 Vol. Torf = 0,75 Vol. Kohlen war. Die Produktionskosten hatten sich für 1 metr. Ctr. in dem Verhältniss von 10,5 : 9 vermindert.

Zu Schlackenwerth bei Karlsbad setzt man der Kohle ⅓ bis ½ Vol. Torfkohle hinzu, und erhält noch günstigere Resultate.

In England und Schottland hat man seit mehren Jahren Steinkohlen als Brennmaterial eingeführt. Dadurch wurden die Produktionskosten sehr vermindert, obwohl die Qualität des Roheisens keine unbeschränkte Anwendung gestattet.

Anwendung der erhitzten Gebläseluft, Temperaturmaximum im Hohofen.

Nilsen war der erste, welcher im Jahre 1830 auf den Clyde- und Calder-Eisenwerken bei Glasgow den Versuch machte, die Gebläseluft vor ihrem Einströmen in den Ofen zu erhitzen. Man fand sehr bald, dass nicht allein dadurch eine Anwendung von Steinkohlen statt Koaks möglich wäre, sondern dass auch die Kosten des Brennmaterials auf weniger als die Hälfte reducirt wurden, und während früher zur Erzeugung von 1 Theil Roheisen 8 Theile Steinkohle nöthig waren, bedurfte man jetzt nur 2,95 Theile.

Seitdem ist die erhitzte Gebläseluft auf sehr vielen Hütten eingeführt, da man sich bald überzeugte, dass dadurch eine wesentliche Ersparniss an Brennstoff erzielt wurde. Dagegen ist man über die Wirkungsweise des heissen Windes oft von unrichtigen Ansichten ausgegangen, und hat über die Qualität des bei kaltem und heissem Winde erblasenen Roheisens oft sogar entgegengesetzte Resultate erhalten.

Um die Wirkung erhitzter Luft zu beurtheilen, muss man zunächst davon ausgehen, dass, wenn der Sauerstoff der atmosphärischen Luft bei seinem Eintritt in den Ofen mit der Kohle in Verbindung tritt, er nothwendig erst die dazu erforderliche höhere Temperatur annehmen, und auch der Stickstoff bis zu diesem Grade erhitzt werden muss. Die dazu nöthige Wärme

wird von dem Ofen geliefert, während erhitzte Luft natürlich einen Theil dieser Wärme schon mit sich führt.

Pfort und Buff zeigten durch Versuche, dass von Kohle durch kalte Luft weit mehr verbrennt, als in derselben Zeit von heisser Luft, weil die Quantität der letzteren bei ihrer Verdünnung geringer ist. Zugleich aber lehrten die Versuche, dass kalte Luft nicht unmittelbar zur Verbrennung dienen kann, sondern erst eine gewisse Temperatur erlangen muss, wodurch in Folge grösserer Berührung mit Kohle mehr Kohlenoxydgas gebildet wird.

Wenn, wie die Erfahrung zeigt, bei heissem Winde die Gichten langsamer niedergehen, also, bei gleicher Pressung des Windes, weniger Kohle verbrennt, so hat dies eben in dem durch die Verdünnung der Luft hervorgerufenen geringeren Luftquantum seinen Grund.

Für die theoretische Erklärung ist es nöthig, durch Rechnung zu bestimmen, welches das Temperaturmaximum sei, was durch Verbrennung von Kohle in atmosphärischer Luft entstehen kann. Scheerer setzt dasselbe bei Anwendung von 0° kalter Luft = 2656° C.*). Diese den Schmelzpunkt des Platins übersteigende Temperatur mag man sich als einen Punkt im Schacht vor der Form denken; es wird dann von ihm aus die Wärme nach allen Richtungen hin abnehmen, und da Roheisen bei etwa 1600° schmilzt, so wird der Schmelzraum im Hohofen eine Zone bilden, an deren Grenzen diese Temperatur herrscht, und von da aus nach dem Mittelpunkt continuirlich steigt. Wird nun dasselbe Quantum erhitzter Luft eingeblasen, so muss sich das Temperaturmaximum erhöhen, und in Folge dessen muss sich auch der Schmelzraum erweitern, d. h. die Grenze von 1600° weiter vom Mittelpunkt entfernen. Die Rechnung lehrt, dass z. B. bei Anwendung von Luft von 300° der Schmelzraum doppelt so gross wird. Hierbei ist aber vorausgesetzt, dass die Beschickung und das Brennmaterial unverändert bleiben, und dass die in gleichen Zeiten in den Ofen strömenden Luftquanta (auf Luft von gleicher Temperatur bezogen) gleich gross seien.

In der Praxis findet nun das Letztere nicht statt, da man — und dies ist ja eben, was man bezweckt — die Menge des Brennmaterials vermindert, und zwar entweder so weit, dass die Produktion des Ofens die frühere bleibt, oder, was gewöhnlich

*) Lehrbuch der Metallurgie, S. 479. In einer frühern Abhandlung (Pogg. Ann. Bd. 60, S. 508) hatte er nur 2571° C. angenommen.

geschieht, nur bis zu dem Grade, dass gleichzeitig an Brennmaterial erspart, und die Produktion vergrössert wird. Scheerer hat gezeigt, dass mit Rücksicht auf diese Kohlenersparniss eine einfache Formel den wahren Effekt der erhitzten Luft angiebt, und dass die Erfahrungen in den verschiedenen Gegenden mit der Rechnung recht gut übereinstimmen. Er spricht es als bewiesen aus: dass die grössere Wirksamkeit des heissen Windes einfach eine Folge der grösseren Wärme sei, welche in den Ofen gelangt. Die durch die erhitzte Luft im Gestell des Hohofens erzeugte höhere Temperatur ist der Bildung des weissen Roheisens entgegen, ihr Vortheil wird sich mithin da vorzüglich zeigen, wo strengflüssige Beschickungen zu grauem Roheisen verschmolzen werden.

Eine Folge des heissen Windes ist zugleich grössere Flüssigkeit der Schlacken, die deren vollständigere Scheidung vom Eisen begünstigt. Doch hat seine Erhitzung eine Grenze, die allerdings nach der Beschaffenheit der Beschickung und des Brennmaterials verschieden sein muss, über die man jedoch ohne Nachtheil für die Qualität des Eisens nicht hinausgehen darf. So viel scheint ausgemacht zu sein, dass das Roheisen mit steigender Hitze mehr Kiesel aufnimmt*), an Haltbarkeit verliert und schwieriger zu verfrischen ist.

Man hat über die Vorzüge und Nachtheile des heissen Windes in Betreff der Beschaffenheit des Eisens sehr viel gestritten**), ohne jedoch zu ganz positiven Resultaten gelangt zu sein. Nur die Ersparung an Brennmaterial, ein allerdings sehr wichtiges Moment, steht fest.

Die Hohofengase.

Die die Beschickung durchdringenden und an der Gicht ausströmenden Gase bilden die Gichtflamme, indem ihre brennbaren Gemengtheile noch hinreichend stark erhitzt sind, um sich dort mit dem Sauerstoff der Luft zu verbinden, d. h. zu verbrennen. Aber erst seit Einführung der heissen Gebläseluft, und besonders seit Fabre du Faur in Wasseralfingen sie als Brennmaterial zu benutzen vorschlug, hat man ihrer Zusammensetzung grössere Aufmerksamkeit geschenkt.

---

*) Durch Bodemann's Analysen (Poggend. Ann. Bd. 55. S. 485) direkt nachgewiesen.

**) S. z. B. die Aufsätze von Scheliessnig, Mayrhofer, G. Tunner, Wachler in der Berg- und Hüttenm. Zeitg. und im Bergwerksfreund.

Das Gasgemenge des Hohofens besteht aus **Stickstoff, Kohlenoxyd**, Kohlensäure, Kohlenwasserstoff, Wasserstoff und **Wasserdampf**, die jedoch nicht in allen Theilen des Schachts **gleichzeitig** und nicht überall in demselben Verhältniss auftreten. **Sie sind**, abgesehen vom Stickstoff, theils direkte oder indirekte **Verbrennungsprodukte** des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, wie **Kohlenoxyd**, ein Theil der Kohlensäure und des Wasserdampfs; theils **durch** die Hitze aus den Brennstoffen oder aus der **Beschickung abgeschieden** oder **gebildet**, wie ein Theil der Kohlensäure und des Wasserdampfs, die Kohlenwasserstoffgase und der Wasserstoff, welche letztere wieder zum Theil verbrennen.

Die brennbaren Gemengtheile der Ofengase sind: Kohlenoxyd, Wasserstoff und Kohlenwasserstoff. Könnten sie im Ofen vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt werden, so würde nicht ein so grosser Wärmeverlust, wie in der Wirklichkeit, stattfinden.

Es mögen zuerst die Resultate der chemischen Untersuchung und dann die Betrachtungen folgen, zu denen sie Anlass geben.

Bunsen untersuchte die Gase des Hohofens von Veckerhagen, welcher 20¾ Fuss hoch ist, mit Holzkohlen und erhitzter Luft betrieben wird, die eine Temperatur von 150° bis 300° C. besitzt, und mit einer Pressung von 16 bis 17 Zoll Wassersäule in den Ofen strömt*).

Hier, wie später, ist angegeben, wie viel Volume der einzelnen Gase in 100 Vol. des ganzen Gemenges enthalten sind, nach Abzug des Wasserdampfs. Sie wurden in verschiedenen Höhen des Ofenschachts aufgefangen und untersucht.

Höhe über d. Form	5¾'	8¼'	11¾'	13¼'	14¼'	16¼'	17¾'
Stickstoff . .	64,58	61,45	63,89	62,47	66,29	62,25	62,34
Kohlensäure .	5,97	7,57	3,60	3,44	3,32	11,14	8,77
Kohlenoxyd .	26,51	26,99	29,27	30,08	25,77	22,24	24,20
Grubengas . .	1,88	3,84	1,07	2,24	4,01	3,10	3,36
Wasserstoffgas	1,06	0,15	2,17	1,77	0,58	1,27	1,83

Langberg und Scheerer haben die Gase des Hohofens von Bärum in Norwegen untersucht, welcher 28 Fuss hoch ist, und mit Luft von 200 bis 230° C. gespeist wird, die unter einem Druck von 14 Linien Quecksilber einströmt**).

---

*) Poggend. Ann. Bd. 46. S. 193.

**) A. a. O. Bd. 60. S. 489.

Höhe über der Form	10′	18′	15½′	18′	20½′	23′
Stickstoff	64,97	66,12	64,28	63,20	62,65	64,43
Kohlensäure	5,69	8,50	4,27	12,45	18,21	22,20
Kohlenoxyd	26,86	20,28	29,17	18,57	15,33	8,04
Grubengas	0	1,18	1,23	1,27	1,28	3,87
Wasserstoff	2,96	3,92	1,05	4,51	2,53	1,46

Heine untersuchte die Gase des Hohofens von Mägdesprung am Harz, welcher 31 Fuss hoch ist, und gleichfalls mit heisser Luft betrieben wird*). Sie wurden nur in 10 Fuss Teufe unter der Gicht aufgefangen, jedoch bei verschiedenem Ofengange, und sind die Resultate auf 0° und 0,76 M. Bar. reducirt.

	Gaargang.	Bei halbirtem Roheisen.	Rohgang.
Stickstoff	60,33	58,93	61,17
Kohlensäure	2,17	2,23	3,41
Kohlenoxyd	36,42	38,39	34,09
Grubengas	0,54	0	0,74
Wasserstoff	0,54	0,45	0,59

Ebelmen untersuchte die Hohofengase von Clerval und Audincourt, welche zum Theil mit Holz betrieben werden. Allein seine von den übrigen abweichende Resultate, so wie das Fehlen des Kohlenwasserstoffs, beruhen auf Mängeln der von ihm angewandten eudiometrischen Methode, wie Bunsen und Scheerer gezeigt haben.

Ein Blick auf die angeführten Resultate zeigt zunächst das nothwendige Alterniren in dem Mengenverhältniss von Kohlenoxyd und Kohlensäure. Zugleich aber bemerkt man, dass der Gehalt an Kohlensäure in einer Höhe von 13 bis 15 Fuss über der Form sein Minimum erreicht, und von da an bis zur Gicht zunimmt, indem hier durch die Hitze die Kohlensäure der Beschickung (des Kalksteins) ausgetrieben wird.

Bunsen unterscheidet drei über einander liegende Regionen des Ofenschachts, nämlich 1. die obere, bis 4 Fuss unter die oberste Kohlengicht hinabreichend, gleichsam ein Röst- und Brennofen, in welchem die Gase reich an Kohlensäure und Wasserdampf sind; 2. die mittlere, bis zu den unteren Teufen der Rast sich erstreckend, der Reduktionsraum, durch grossen Reichthum an Kohlenoxyd bezeichnet; 3. das Gestell oder der Schmelzraum, in welchem die Bildung von Roheisen und Schlacke vor sich geht.

*) Berg- und Hüttenm. Zeitung. 1842. S. 807.

Die Zusammensetzung der Ofengase giebt zugleich Aufschluss über das Quantum der verloren gehenden Wärme, indem sich die Menge des in den Gichtgasen enthaltenen Sauerstoffs zu den zu ihrer Verbrennung erforderlichen verhält, wie die im Schacht entwickelte Wärme zu der verlornen. Bunsen berechnete, dass hiernach beim Hohofen von Veckerhagen 40,5 pCt. des Brennmaterials nicht zur Benutzung gelangen. Dazu kommt nun aber noch, dass die Gichtgase mit einer gewissen höheren Temperatur entweichen, und die dazu erforderliche Wärme wird dem Ofen gleichfalls entzogen. Sie allein entspricht 25 pCt. des Brennmaterials, so dass dreiviertel des Ganzen im Ofen selbst nicht zur Benutzung gelangen. Ein Zwölftel des unbenutzten Brennstoffs würde bei jenem Hohofen die zu seinem Betrieb nöthige Dampfkraft liefern. Diese Umstände bedingen aber die wichtige Benutzung der Hohofengase.

Bunsen hat in neuerer Zeit die Gase der mit Steinkohlen betriebenen englischen Hohöfen sehr ausführlich untersucht*).

Das Folgende enthält die Resultate der Gasanalysen von dem Hohofen von Alfreton in Derbyshire, welcher 36$\frac{3}{4}$ Fuss hoch ist, und mit heissem Winde von 330° C. betrieben wird, der eine Pressung von 6$\frac{3}{4}$ Zoll Quecksilbersäule hat.

Höhe über der Form	2$\frac{3}{4}$'	12$\frac{3}{4}$'	16$\frac{3}{4}$'	22$\frac{3}{4}$'	25$\frac{3}{4}$'	31$\frac{1}{8}$'
Stickstoff . . .	58,05	56,75	60,46	50,95	52,57	55,35
Kohlensäure . . .	0	10,08	10,83	9,10	9,41	7,77
Kohlenoxyd . . .	37,43	25,19	19,48	19,32	23,16	25,97
Grubengas . . .	0	2,33	4,40	6,64	4,58	3,75
Oelbildendes Gas .	0	0	0	1,52	0,95	0,43
Wasserstoff . . .	3,18	5,65	4,83	12,42	9,33	6,73
Cyan	1,34	0	0	0	0	0

Die unterscheidende Eigenthümlichkeit dieser Ofengase ist durch die Destillationsprodukte der Steinkohle bedingt, welche in der mittleren und oberen Region des Ofenschachts auftreten, weshalb dort die Kohlenwasserstoffe ihr Maximum haben müssen. Nach Anleitung besonderer sorgfältiger Versuche über die Zusammensetzung der gasförmigen Destillationsprodukte der für den Ofen angewandten Steinkohlen lässt sich annehmen, dass noch andere flüchtige Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff, so wie Schwefelwasserstoff und Ammoniak sich bilden müssen.

*) Report of the fifteenth meeting of the British Association for the advancement of Science. Uebersetzt im Journ. f. prakt. Chem. Bd. 42. S. 145 ff.

Da es entschieden ist, dass das Grubengas (und noch weniger ein anderer Kohlenwasserstoff) niemals in Folge von Wasserzersetzung durch glühende Kohlen entsteht, und es dennoch in bedeutender Tiefe auftritt, so muss die Region, in welcher die Verkoakung der Steinkohlen im Ofen erfolgt, mehr als 24 Fuss unterhalb der Gicht hinabreichen. Und da in 14 Fuss Teufe unter der Gicht die Gase das Maximum von Wasserstoff enthalten, so lässt sich daraus schliessen, dass hier der Destillationsprozess der Steinkohle am lebhaftesten vor sich geht. Ihm ist es auch zuzuschreiben, dass zwischen der Menge von Kohlenoxyd und Kohlensäure nicht eine solche Abhängigkeit stattfindet, wie bei den Holzkohlenhohöfen. Ferner nimmt das Verhältniss des Sauerstoffs zum Stickstoff hier nach oben hin ab, während es bei den Holzkohlenhohöfen zunimmt.

Die Gase selbst bestehen: 1. aus den Destillationsprodukten der Steinkohle; 2. aus den Verbrennungsprodukten jener, und 3. aus der Kohlensäure des Kalksteins der Beschickung.

Bunsen schliesst aus seinen Versuchen, dass bei diesen mit Steinkohlen und heisser Luft betriebenen Hohöfen die Reduktion des Erzes und die Abscheidung der Kohlensäure aus dem Kalkstein bereits in der Höhe der Rast erfolge, während sie bei dem niedrigeren Hohofen von Veckerhagen erst 5 Fuss unter der Gicht eintritt, bei dem höheren Ofen von Bärum dagegen schon tiefer erfolgt, und dass die noch grössere Tiefe bei den englischen Hohöfen durch die grossen Dimensionen der aufgegebenen Erz- und Steinkohlenstücke (letztere bis zu ½ Kubikfuss), und durch die 6- bis 7fach stärkere Pressung des Windes befördert werde.

Schon durch den Geruch bemerkt man in den Gasen der Steinkohlen-Hohöfen die Gegenwart von Ammoniak, und da z. B. der Hohofen von Alfreton, welcher in 24 Stunden 278½ Ctr. Steinkohlen verzehrt, wenn das Ammoniak durch Chlorwasserstoffsäure condensirt würde, 2,11 Ctr. Salmiak liefern könnte, so ist es nöthig, darauf hinzuweisen, dass eine Produktion dieses werthvollen Salzes als Nebenprodukt versucht werden möchte.

Das Auftreten des Cyans unmittelbar über der Form ist gleichfalls theoretisch und praktisch in gleichem Grade interessant. Dass dieses Gas, mit Kalium verbunden, eine reichliche Menge Cyankalium erzeugt, wurde bereits Seite 136 angeführt.

Was den Verlust an Brennmaterial betrifft, so werden in dem Hohofen von Alfreton nur 16,5 pCt. desselben realisirt.

Stickstoff und Sauerstoff stehen in den Hohofengasen in der

Formgegend in dem Verhältniss wie in der atmosphärischen Luft; nach oben hin nimmt jedoch die Sauerstoffmenge in Folge der Reduktion der Eisenoxyde zu. So ist z. B. bei dem Hohofen von Bärum jenes Verhältniss:

10 Fuss über der Form = 79 : 21,16
18 „ „ „ „ = : 24,35
23 „ „ „ „ = : 31,28

Bei Steinkohlenhohöfen scheint das Umgekehrte stattzufinden, was nach Bunsen in der Oxydation des Cyankaliums seinen Grund hat.

Wenn die Hohofengase als Brennmaterial dienen sollen, so müssten sie natürlich in derjenigen Höhe des Schachts abgeleitet werden, in welcher das Gemenge das Maximum an brennbaren Gasen enthält. Dies kann indessen, da sie für den Schmelzprozess selbst von Wichtigkeit sind, nicht gerade an einem solchen Punkte, sondern erst in grösserer Höhe, etwa in dem oberen Drittel des Schachts geschehen. Bei Steinkohlenhohöfen können sie sogar mit grösserem Vortheil noch höher hinauf abgeleitet werden, als bei Holzkohlenhohöfen, und bei dem grösseren Druck, mit dem sie durch den Ofen strömen (0,12 bis 5 engl. Zoll Wasserdruck in den verschiedenen Teufen) ist ihre Ableitung auch leichter.

In der Nähe der Gicht sind die Gase zu reich an Wasserdämpfen. Man müsste sie zunächst abkühlen, und alsdann wieder erhitzen, um sie mit Vortheil verbrennen zu können. Kennt man die Zusammensetzung der Hohofengase, so lässt sich ihre absolute Heizkraft und die zu ihrer Verbrennung nöthige Luftmenge leicht ermitteln, indem man nur berechnet, wieviel Sauerstoff erforderlich ist, um ihr Kohlenoxydgas zu Kohlensäure, ihr Wasserstoffgas zu Wasser, und ihre Kohlenwasserstoffe zu Kohlensäure und Wasser zu verbrennen, wobei folgende Verbindungsverhältnisse als Basis dienen:

1 Vol. Kohlenoxyd ($\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff enthaltend) erfordert $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff, und bildet 1 Vol. Kohlensäure.

1 Vol. Wasserstoff erfordert $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff, und bildet 1 Vol. Wasserdampf.

1 Vol. Grubengas (2 Vol. Wasserstoff enthaltend) erfordert 2 Vol. Sauerstoff, und bildet 1 Vol. Kohlensäure und 2 Vol. Wasserdampf.

1 Vol. ölbildendes Gas (2 Vol. Wasserstoff enthaltend) er-

fordert 3 Vol. Sauerstoff und bildet 2 Vol. Kohlensäure und 2 Vol. Wasserdampf.

Man findet, mit Zugrundelegung der vorhandenen Analysen, dass, wenn die Gase an den günstigsten Punkten dem Ofen entzogen werden, die absolute Heizkraft

von Holzkohlen-(Hohofen)gasen = 0,08
„ Koaks- „ = 0,1
„ Steinkohlen- „ = 0,2

ist, wenn die des Kohlenstoffs = 1 gesetzt wird.

Ihre specifische Heizkraft ist bei ihrem geringen specifischen Gewicht sehr klein, so dass z. B. 1 Kubikzoll Holzkohle beim Verbrennen ebensoviel Wärme liefert als 1 Kubikfuss Holzkohlengas.

Ihre Verbrennungstemperatur würde, wenn Dulong's Bestimmungen bei der Berechnung angewandt werden, folgende sein:

für Holzkohlengase etwa 1350° C.
„ Koaksgase „ 1750° C.
„ Steinkohlengase „ 1875° C.

Um an einem Beispiel die zur Verbrennung von Ofengasen erforderliche Luftmenge nachzuweisen, mögen die an dem Hohofen von Veckerhagen 14½ Fuss über der Form abgeleiteten Gase dienen.

100 Kubikfuss derselben enthalten 25,77 Kubikfuss Kohlenoxyd, 4,04 Kubf. Grubengas und 0,58 Kubf. Wasserstoff.

Nach dem zuvor Angeführten bedürfen die 25,77 Kubikfuss Kohlenoxyd zur Verbrennung 12,885 Kubf. Sauerstoff; die 4,04 Kubf. Grubengas 8,08 Kubf., und die 0,58 Kubf. Wasserstoff 0,29 Kubf. Sauerstoff; in Summa 21,255 Kubf. Sauerstoff, welche (100 Vol. Luft = 20 Vol. Sauerstoff) = 106,275 Kubf. Luft sind.

Theorie des Hohofenprozesses.

Nach Allem, was bis jetzt über diesen Prozess angeführt worden, bleibt nur noch wenig über die chemische Thätigkeit der auf einander wirkenden Stoffe zu sagen übrig.

Die Kohle verbrennt in der Umgebung der Form auf Kosten des Sauerstoffs der Gebläseluft zu Kohlensäure. Diese, mit der glühenden Kohle in Berührung, wird fast vollständig in Kohlenoxyd verwandelt. Freier Sauerstoff gelangt bei regelrechtem Schmelzgange nicht in die oberen Teufen des Schachts und deshalb kann hier auch keine Verbrennung weder des Kohlenoxyds, noch der aus Holzkohlen, gleichwie aus rohen Brennstoffen durch die Hitze ausgetriebenen Kohlenwasserstoffe erfolgen. Sie steigen

also zur Gicht auf, gemengt mit dem Stickstoff der Luft und mit Kohlensäure, welche theils der beim Verbrennen gebildete und nicht in Kohlenoxyd umgewandelte Antheil ist, theils durch die Hitze aus der Beschickung frei gemacht wird.

Erzgichten und Kohlengichten sinken getrennt allmälig nieder, aber das Eisenoxyd der Erze ist schon reducirt und Kohlenstoffeisen gebildet, lange bevor die Masse in das Niveau der Form tritt, wo die Schmelzung des Roheisens erfolgt; denn die im Vorhergehenden angeführten Untersuchungen lehren, dass in der Höhe des grössten Schachtdurchmessers die Ofengase schon Sauerstoff in einem grössern Verhältniss zum Stickstoff enthalten, als die atmosphärische Luft.

Bei der höchst unvollkommenen, ja nur auf einige wenige Punkte beschränkten Berührung der Kohle und des Erzes in einer solchen Höhe kann die Reduktion des letzteren kaum der Kohle zugeschrieben werden, die weder flüchtig noch schmelzbar ist. Verfolgt man die Veränderung, welche compakte Massen von Eisenoxyd im Hohofen erfahren, so bemerkt man ein allmäliges Fortschreiten der Reduktion von aussen nach innen. Zunächst wird das Aeussere in Eisenoxydoxydul verwandelt, während der Kern noch unverändertes Oxyd ist; später wird jenes zu metallischem Eisen oder, den S. 86 angeführten Versuchen zufolge, vielmehr sofort zu Kohleneisen, welche Umwandlung allmälig immer tiefer eindringt, bis auch der innerste Kern davon ergriffen ist. Gerade diese successive Veränderung in der festen Masse beweist, dass nicht die Kohle die Reduktion bewirkt. Es sind die reducirenden kohlenstoffhaltigen Gase, vor allem Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff, welche die Reduktion der Eisenerze hervorbringen. Nur gasförmige Substanzen sind fähig, in die durch Reduktion eines Oxyds aufgelockerte Masse immer tiefer einzudringen und jene zu vollenden, was bei festen Körpern, wie Kohle, nicht denkbar ist. Aus dem Kohlenoxyd wird Kohlensäure, welche ohne Zweifel durch die Umgebung wieder in Kohlenoxyd zurückgeführt wird; der Kohlenwasserstoff bildet Kohlensäure und Wasserdampf. Vergl. das über die Wirkung des Kohlenoxyds S. 8 Angeführte.

Le Play wies schon vor längerer Zeit nach, dass, wenn Stücke von Eisenoxyd und Kohle, beide getrennt von einander, in einem lufterfüllten Raume geglüht werden, eine Bildung von Kohlenoxyd und in Folge derselben eine Reduktion erfolgt. Er hat mit Recht angenommen, dass ganz derselbe Vorgang bei der

Reduktion aller Metalloxyde durch Kohle in Schachtöfen oder in Kohlentiegeln stattfindet. Denn jede Kohle enthält in Folge ihrer Struktur eine verhältnissmässig grosse Menge Luft in ihren Zwischenräumen im verdichteten Zustande, und da sie ausserdem noch Wasserstoff und Sauerstoff enthält, so muss sie beim Glühen nothwendigerweise Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff liefern. Bereits S. 67 wurde der gasförmigen Produkte erwähnt, welche gut gebrannte Holzkohlen beim Erhitzen liefern.

Ob die Kohle als solche, da wo sie mit dem Oxyde in unmittelbare Berührung kommt, reducirend wirke, ist noch zweifelhaft, und wird von einigen Metallurgen, wie Ebelmen, ganz geläugnet.

Ausser dem Kohlenoxyd wirken als reducirende Gase Kohlenwasserstoff, Wasserstoff und Cyankalium, wie schon S. 10 erwähnt wurde.

Das Stabeisen.

Die Eigenschaften des Stabeisens wurden bereits beim Eisen angegeben. Es ist daher nur noch sein Gehalt an anderen Stoffen in Betracht zu ziehen.

Jedes Stabeisen enthält Kohlenstoff und die übrigen im Roheisen vorkommenden Stoffe, nur in geringerer Menge. Dies letztere gilt insbesondere von der Kohle; denn obgleich es einen allmäligen Uebergang vom Stabeisen zum Stahl giebt, der durch den steigenden Kohlengehalt vorzugsweise bedingt wird, so muss man $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ pCt. Kohle als die Grenze betrachten, als das Maximum, wenn das Produkt noch als Stabeisen gelten soll. In gutem, hartem Stabeisen sind wenigstens noch 0,1 pCt., und im weichsten noch 0,02 pCt. Kohle enthalten. Nur sogenanntes verbranntes Eisen ist frei von Kohle.

Hiernach ist jedes Stabeisen ein Gemenge von Eisen mit etwas Kohleneisen.

In Folge des Kohlenstoffgehalts zeigt das Stabeisen beim Auflösen in verdünnten Säuren Erscheinungen ähnlicher Art wie das Roheisen. Das sich entwickelnde Wasserstoffgas hat nämlich denselben Geruch, wie das bei der Auflösung des Roheisens, es führt also eine Kohlenstoffverbindung mit sich; ferner bleibt stets eine kohlige Masse zurück, welche anfangs schwarz, magnetisch und eisenhaltig ist, nach längerem Behandeln mit der Säure aber braun wird, d. h. sich ganz so verhält, wie die aus der chemisch gebundenen Kohle des Roheisens entstehende Substanz. Nur

concentrirte Säuren bewirken eine vollständige Auflösung des Stabeisens.

Analysen von Stabeisen. Ob manches Roheisen gar keine Kohle enthält, wie Thompson von dem von Low-Moor und Wales behauptet, muss noch weiter untersucht werden.

1. Schwedisches Stabeisen, sehr hart, beste Sorte, wie sie im Handel vorkommt. Karsten.
2. Desgleichen. Gay-Lussac und Wilson.
3. Desgleichen. Dieselben.
4. Bestes Dannemora-Eisen. Thompson.
5. Vom Mägdesprung am Harz.
   - a. nach schwäbischer Methode gefrischt:
     α, β, weicher, γ.
   - b. nach Mägdesprunger Methode gefrischt:
     α. etwas härter; β. sehr gut, weich; γ. härter, sehr dicht.
     Sämmtlich von C. Bromeis.
6. a. und b. Von Rybnik in Oberschlesien. Aus Brauneisenstein. Karsten.
7. Gewöhnliches von Siegen; aus Spath- und Brauneisenstein. Derselbe.
8. a. und b. Von Kreuzburger Hütte in Oberschlesien, aus Sphärosiderit, b. Beste Sorte. Derselbe.
9. Von Malapane in Oberschlesien. Aus Brauneisenstein. Verschiedene Proben. Derselbe.

	1.	2.	3.	4.
Kohlenstoff	0,3874	0,293	0,24	0,26
Kiesel*)		Spur	0,025	0,03
Phosphor		0,077	Spur	
Mangan		Spur	Spur	0,05

	5.					
	a.			b.		
	α.	β.	γ.	α.	β.	γ.
Specifisches Gewicht	7,8519	7,8298	7,8279	7,826	7,7887	7,7894
Graphit	0,020	Spur	0,080	0,260	0,220	Spur
Chem. gebund. Kohlenstoff	0,380	0,354	0,238	0,237	0,104	0,66
Kiesel	0,014	0,024	0,024	Spur	0,067	Spur
Kupfer	0,320	0,446	0,240	0,112	0,048	0,046
Mangan	0,303	0,240	0,384	0,294	0,317	0,228

*) Wo keine Bezeichnung, ist der Stoff nicht bestimmt worden.

	6. a.	6. b.	7.	8. a.	8. b.	9.
Kohlenstoff .	0,092	0,0876	0,073	0,0265	0,0223	0,01 — 0,1569
Kiesel . . .	0,0258	0,0769		Spur	0,0178	Spur — 0,1298
Schwefel .	0,00675	0,00715	0,006	0,00244	0,0006	Spuren.

Analysen des Stabeisens von Mandelholz (Harz) und von der Sollinger Hütte s. Berg- u. Hütt. Ztg. 1861. Nr. 57.

Ausser der Kohle, mit deren Menge die Härte des Eisens zunimmt, findet man, wie schon bemerkt, fast alle Bestandtheile des Roheisens im Stabeisen wieder, wenngleich meist nur in geringer Menge.

Kiesel. Seine Menge kann bis auf 0,1 pCt. und noch darüber steigen. Nach Karsten enthält gutes Stabeisen nie weniger als 0,05 pCt. (dem widerspricht die An. 5b. β.). Obwohl der Kiesel nach Berzelius die Geschmeidigkeit des Eisens nicht vermindert, so macht er es doch nach Boussingault und A. härter (ebenfalls im Widerspruch mit der angeführten Analyse). Aber Karsten's Versuche haben gezeigt, dass ein grösserer Kieselgehalt die Festigkeit des Eisens beeinträchtigt, und dass das sogenannte faulbrüchige Eisen dem Kiesel seine schlechte Qualität verdankt, die schon bei 0,37 pCt. deutlich hervortritt.

Während im Roheisen die Menge des Kiesels 0,01 bis 3,3 pCt. ausmacht, beträgt sie in den angeführten Stabeisenanalysen im Mittel nur 0,08 pCt.; wird also durch den Frischprozess grossentheils abgeschieden.

Schwefel. Spuren möchten in dem meisten Stabeisen sich auffinden lassen; in den gewöhnlichen Sorten findet man aber höchstens 0,008 pCt. Nach Karsten ist 0,01 pCt. die Grenze für die Brauchbarkeit des Eisens, denn wenn auch vielleicht noch andere Körper das Eisen rothbrüchig machen können, so ist dies doch vom Schwefel erwiesen, und welche geringe Menge dazu gehört, ergiebt sich daraus, dass ein absichtlich dargestelltes im höchsten Grade rothbrüchiges Eisen, welches in der Hitze wegen tiefer Kantenbrüche sich nicht vollständig ausschmieden liess, nach Karsten nur 0,03375 pCt., d. h. nicht ganz 34 Theile Schwefel in 100000 Theilen Eisen enthielt.

Ein Vergleich mit dem Schwefelgehalt des Roheisens lehrt, dass derselbe im Stabeisen ziemlich derselbe ist, mithin beim Frischen und Puddeln nicht abgeschieden wird. Eben deshalb kann zur Erzeugung von gutem Stabeisen nur solches Roheisen gewählt werden, welches aus guten, möglichst schwefelfreien Beschickungen erblasen wurde.

Phosphor findet sich nach Karsten in jedem Stabeisen, doch selten mehr als 0,05 pCt. Ein grösserer Gehalt bewirkt, dass das Eisen sich gut, selbst schneller als anderes schweissen lässt, aber bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Hammer wenig fest, d. h. kaltbrüchig ist, und wenn auch andere Stoffe diesen Fehler bewirken können, so ist doch der Phosphor die gewöhnlichste Ursache. Indessen gehört viel mehr Phosphor als Schwefel dazu, um das Eisen in gleichem Grade zu verschlechtern. Nach Karsten enthielt eine Probe sehr guten Stabeisens aus Wiesenerzen 0,3 pCt. Phosphor; bei 0,5 pCt. erträgt es noch die Schlagprobe, erst bei 0,75—0,8 pCt. tritt eigentlicher Kaltbruch hervor. Bei 1 pCt. ist das Eisen nur noch zu wenigen Zwecken brauchbar.

Da der Phosphorgehalt im Roheisen im Allgemeinen viel grösser ist, so geht schon daraus hervor, dass der grösste Theil beim Frischen oxydirt und abgeschieden wird.

Arsenik. Mehrfach wird ein Arsenikgehalt auch im Stabeisen angegeben. Ein sehr unvollkommen schweissbares und zugleich kaltbrüchiges ungarisches Puddeleisen enthielt nach Mrazek 0,055 Kohlenstoff, 0,29 Phosphor, 0,375 Arsenik, 0,021 Nickel und 0,017 Kobalt, Spuren von Kupfer und Schwefel. Dieses Eisen hinterliess in verdünnter Chlorwasserstoffsäure ein schwarzes Pulver, in welchem sich sämmtliches Nickel, Kobalt, Kupfer und Arsenik, und ein Theil des Phosphors und Eisens befanden*).

Kupfer. Man glaubt, dass dies Metall das Eisen gleichfalls rothbrüchig mache. Nach Karsten vermindern 0,286 pCt. Kupfer zwar die Festigkeit des Eisens eben nicht in sehr hohem Grade, wohl aber die Schweissbarkeit. Nach Stengel tritt Rothbruch erst bei 0,44 pCt. ein. Dies kann aber wohl nicht unbedingt wahr sein, da unter den angeführten Analysen 5. a. β., die von gutem weichem Stabeisen herrührt, ebensoviel gegeben hat.

Merkwürdig ist es, dass die Stabeisensorten von Mägdesprung reicher an Kupfer sind als die dortigen Roheisen. Das Metall scheint also beim Frischen gar nicht abgeschieden zu werden.

Mangan. Das Maximum, welches Karsten fand, waren 1,85 pCt., und das Eisen war ganz tadellos. Im Allgemeinen glaubt man, das Mangan mache das Eisen härter; allein nie kann letzteres dadurch stahlartig werden, denn eine solche Aenderung in den Eigenschaften hängt ganz von der Kohle ab.

Vergleicht man die Analysen Nr. 5. mit denen des Roheisens,

*) Berg- u. Hütt. Ztg. 1862. S. 181.

aus welchem das Stabeisen dargestellt wurde (S. 101, Nr. 4 u. S. 103, Nr. 12, 14 u. 18), so ergiebt sich, dass auch das Mangan beim Frischprozess grösstentheils oxydirt und abgeschieden wird.

Darstellung des Stabeisens.

Es wurde schon im Verlauf des Früheren angedeutet, dass man allerdings Stabeisen direkt aus Erzen gewinnen könne, indem man nämlich eine theilweise Reduktion eintreten, und auf das entstandene Kohleneisen das noch vorhandene Eisenoxyd nebst einem Luftstrom wirken lässt. Diese Bedingungen werden in niedrigen und weiten Schmelzräumen erfüllt. Die sogenannten Rennfeuer oder Luppenfeuer, in denen der Prozess vor und unter der Form erfolgt, und welche noch hie und da (Steiermark, Illyrien, Italien, Schweden, Afrika, Asien) üblich sind, geben daher Stabeisen oder ein stahlartiges Produkt.

Auf einem anderen Wege hat man in neuerer Zeit die direkte Darstellung des Stabeisens versucht. Nach einer Mittheilung von Thoma*) soll das geröstete und gepulverte Eisenerz mit Pulver von Holzkohlen, Koaks oder Steinkohlen (auf 100 Eisen 40 Kohle) gemengt, und in Parthien von 2 bis 2½ Ctr. in einem Puddelofen behandelt werden, bis das Eisen reducirt, und das entstandene Kohleneisen wieder entkohlt ist, worauf die entstandenen Rohluppen im Frischheerde bei Holzkohlen durch einmaliges Niedergehen gaar gemacht werden. Das Eisen soll von vorzüglicher Beschaffenheit sein.

Zu Newark in New Jersey wird das fein gemahlene Erz (Magneteisen) angeblich mit ⅓ Kohle gemengt, in einem rotirenden Cylinder einige Stunden geglüht und dann sofort dem Flammöfen übergeben**).

Chenot hat Stabeisen angeblich durch elektrochemische Aufbereitung der Erze, Reduktion durch Kohlenoxydgas, Pressen der schwammigen Masse (Eisenschwamm) und Ausschweissen dargestellt (s. Stahl)***).

Der allgemein befolgte Weg, Stabeisen zu erhalten, besteht darin, dem Roheisen theils durch den freien Sauerstoff der Luft, theils durch den gebundenen Sauerstoff von oxydirtem Eisen die

---

*) Berg- und Hüttenm. Zeitung. 1843. S. 241.

**) B. u. H. Ztg. 1856. Nr. 17. 1862. S. 341. Vgl. auch Gersdorff ebend. 1843. S. 320. 577. Thoma ebendas. 1856. Nr. 22.

***) Ebendas. 1856. Nr. 13. 14.

Kohle und die übrigen Stoffe zu entziehen. Dieser Prozess heisst der Frischprozess, wenn er in offenen Heerden, Frischfeuern (Zerrennheerden) erfolgt, der Puddlingprozess aber, wenn er in Flammöfen vorgenommen wird.

In theoretischer Beziehung stimmen beide durchaus überein. Bei beiden wird das Roheisen keinesweges vollständig von den übrigen Stoffen, besonders der Kohle, befreit, ja ein gewisser Kohlengehalt des Stabeisens ist für seine Härte nothwendig. Da aber das schmelzende Roheisen in dem Maasse, als es in Stabeisen übergeht, seinen flüssigen Zustand verliert und eine weiche knetbare Masse bildet, so lässt sich der erforderliche Zustand der Gaare zuletzt nur durch sorgfältiges mechanisches Bearbeiten der Masse erreichen.

Es ist leicht einzusehen, dass, je reiner das Roheisen, um so leichter auch seine Verwandlung in Stabeisen ist. Weisses Roheisen, vorzüglich das mit geringerem Kohlengehalt, ist das vorzüglichste, weil es in geringer Hitze nicht so rasch schmilzt und nicht so dünnflüssig wird wie graues, sondern vor dem Schmelzen erweicht, lange in einem dickflüssigen Zustande bleibt und daher der Wirkung oxydirender Einflüsse eine grössere Oberfläche darbietet, auch sein chemisch gebundener Kohlenstoff leichter oxydirt wird, als der Graphit des grauen Roheisens. Wenn aber wegen der Beschaffenheit der Erze, des Brennmaterials und der Ofenconstruktion graues Roheisen erblasen werden muss, so wird dasselbe durch einen vorbereitenden Prozess in weisses Roheisen verwandelt.

Der Frischprozess.

Die sehr zahlreichen Modifikationen der eigentlichen Heerdfrischerei werden zum Theil durch die Natur des Roheisens und dadurch hervorgerufen, dass entweder eine solche vorläufige Verwandlung in weisses Roheisen erfolgt oder nicht.

Alles zum Frischen in Heerden kommende Roheisen ist entweder gaarschmelzendes oder rohschmelzendes. Jenes ist das weisse unmittelbar in Stabeisen übergehende, dieses das graue, welches längere Zeit bedarf und deshalb mehrfache Operationen erfordert.

Wird gaarschmelzendes Roheisen ohne weitere Vorbereitung verfrischt, so giebt dies die Einmalschmelzerei (und deren Unterabtheilungen: Steirische, Siegensche, Wallonenschmiede, Osemundschmiede). Wird es dagegen zuvor in Gestalt dünner

Scheiben (Blattel) erhitzt (gebraten), so entsteht die Bratfrischschmiede.

Das rohschmelzende Roheisen wird entweder nur in einem Heerde verfrischt, die deutsche Frischschmiede, welche im nördlichen Deutschland am verbreitetsten ist, oder in zwei getrennten Heerden, die Zerrennarbeit. Bei dieser wird graues Roheisen in dem Hartzerrennheerde eingeschmolzen, in Scheiben abgehoben, welche gebraten, d. h. durch Wirkung der Gebläseluft theilweise entkohlt, und dann in dem Weichzerrennheerde ohne Aufbrechen gefrischt werden.

An manchen Orten hat man das zum Verfrischen bestimmte Roheisen auch noch auf andere Art vorzubereiten gesucht. So z. B. durch Ablöschen in Wasser, wie unter andern zu Janon in Frankreich, wo man mit gutem Erfolge das Eisen in 24 gusseiserne Zainformen fliessen lässt, welche durch Wasser abgekühlt werden, worauf es zuerst mit Kalkmilch, dann mit Wasser übergossen wird*). Oder schon im Gestell des Hohofens, indem man den Windstrom darauf wirken lässt (Läutern), oder auch durch Einschmelzen in einem Flammofen mit Zusatz von Frischschlacken. Das zum Puddeln kommende Roheisen wird in einem geschlossenen Heerde (Feineisenfeuer) bei Koaksfeuer weiss gemacht, wovon später die Rede sein wird.

Das Roheisen wird für das Verfrischen in passender Form, in nicht zu dicken Massen angewandt. Das Brennmaterial sind ausschliesslich Holzkohlen. Zuschläge, zu denen die Frischschlacken und Hammerschlag nicht gerechnet werden dürfen, kommen nur ausnahmsweise zur Anwendung. Bei phosphorreichem Roheisen setzt man nach dem Einschmelzen 2 bis 10 pCt. gepochten Kalkstein hinzu. Mit Sand bedeckt man die Oberfläche des Eisens, wenn sich auf ihr eine strengflüssige Decke von Oxyd gebildet hat. Andere den Prozess und die Reinigung des Eisens befördernde Mittel sind theils unpraktisch, theils zu kostbar.

Die Umwandlung in Stabeisen darf, besonders bei minder reinem Roheisen nicht zu rasch erfolgen, das Eisen darf nicht zu bald gaar gehen, damit die Oxydation des Kiesels, Phosphors etc. und ihre Abscheidung Zeit finde. Andererseits darf der Prozess nicht zu sehr verzögert werden, das Eisen darf nicht roh gehen, wobei in Folge der Oxydation des Eisens immer ein bedeutender Verlust stattfindet.

*) Bergwerksfreund. 1845. S. 550.

Das Einschmelzen (Roheinschmelzen) geschieht über dem Winde, d. h. so, dass das schmelzende Roheisen, ohne selbst vom Luftstrom getroffen zu werden, erst im flüssigen Zustande ihm ausgesetzt ist. Durch schnelleres oder langsameres Einschmelzen und durch stärkeres oder schwächeres Gebläse sucht man das auf dem Boden des Heerdes sich ansammelnde Roheisen weder sehr flüssig (roh) noch sehr steif (gaar) zu erhalten; es wird das Gebläse in Stillstand gesetzt, die Schlacke abgelassen, und das Eisen aus dem Heerde in die Höhe gehoben, das Rohaufbrechen, worauf der Heerd mit frischen Kohlen gefüllt und das Eisen auf diese so gelegt wird, dass die noch am wenigsten veränderten Theile der Form zunächst kommen; dann schmilzt man es von neuem ein. Ist der Entkohlungsprozess hinreichend weit fortgeschritten, was durch die Consistenz der Masse vorzüglich erkannt wird, so folgt das Gaaraufbrechen, ein erneuertes Hervorheben der zusammenhängenden Masse, die aber noch von Kohlen bedeckt bleibt; durch starke Schweisshitze schmilzt die Schlacke ab, einzelne Stücke des Eisens werden mit der Hauptmasse vereinigt, welche Deul oder Luppe heisst, und diese, nach Begiessen mit Wasser, zuerst von anhängendem Oxydoxydul und Schlacke (Schwahl) gereinigt, unter dem Hammer zu einem länglich würfelähnlichen Stück ausgeschmiedet, wobei alle ansitzende Schlacke ausgepresst wird (das Zängen). Durch Setzeisen theilt man die Luppe in drei oder mehrere Schirbel, welche, während im Heerd ein neues Quantum Eisen einschmilzt, auf den Kohlen erhitzt und sodann weiter ausgeschmiedet werden. An manchen Orten geschieht das Anwärmen des einzuschmelzenden Roheisens und das Erhitzen der Schirbel in einem dem Frischheerde angebauten und durch dessen Feuer erhitzten Flammofen.

Das Frischen bedingt einen beträchtlichen Eisenverlust, in Folge der Oxydation des Eisens, welche die Bildung von Schlacke und Hammerschlag zur Folge hat, die aber bei der Arbeit wenigstens zum Theil immer wieder benutzt werden. Der Abgang beträgt im Allgemeinen 25 bis 28 pCt., und ist natürlich geringer bei der Darstellung dicker Eisenstäbe, grösser bei unreinem sehr rohschmelzendem Eisen, wo er auf 30 bis 40 pCt. steigen kann. Auf 7 Ctr. Roheisen rechnet man gewöhnlich 5 Ctr. Stabeisen.

Um den Vorgang beim Frischen des Eisens in theoretischer Hinsicht zu übersehen, ist es vor Allem wichtig, die Natur der Frischschlacken näher kennen zu lernen. Sie sind, obgleich

sie im Allgemeinen nur Kieselsäure und Eisenoxydul (oxyd) enthalten, wesentlich von zweierlei Art: Roh- und Gaarschlacken.

Die Rohschlacke entsteht beim Einschmelzen des Eisens, überhaupt in der ersten Hälfte des Prozesses, in grösserer Menge bei Rohgang. Sie wird beim ersten Aufbrechen aus dem Heerde abgelassen. Diese Schlacke zeichnet sich durch Dünnflüssigkeit und schnelles Erstarren aus. Sie besitzt eine braune oder schwarze Farbe, metallischen Glanz, ist oft bunt angelaufen, zuweilen porös, stets aber krystallinisch, ja häufig sehr gut krystallisirt. Nach ihrer Form und Zusammensetzung gehört sie zu den Fajalith- oder Olivinschlacken, d. h. sie ist ein Singulosilikat von Eisenoxydul*). Unter allen Schlacken ist sie die am besten krystallisirte, die Formen sind scharf ausgebildet und die Flächen oft sehr glatt und glänzend. Mitscherlich beschrieb zuerst diese Schlackenkrystalle; später wurden sie von Hausmann, Miller, Bothe und von mir gemessen.

Die gewöhnliche Combination ist die eines sogenannten Rektangulär- (Oblong-) oktaeders, d. h. eines vertikalen rhombischen Prismas von nahe $130\frac{1}{2}°$ und einer auf dessen scharfe Kanten aufgesetzten Zuschärfung mit einem Zuschärfungswinkel von $81\frac{1}{4}°$. Sehr häufig gesellt sich die Abstumpfung jener scharfen Kanten hinzu, ja diese Abstumpfungsfläche (b) dehnt sich wohl so aus, dass die Krystalle dadurch tafelartig werden.

Bezieht man die Formen der Frischschlacke auf die des Olivins, so ist jenes Prisma $(p^2) = a : 2b : \infty c$ und die Zuschärfung $(q) = b : c : \infty a$.

An complicirteren Krystallen findet sich ausserdem die Abstumpfung der stumpfen Kante des Prismas (a), sowie das erste zugehörige Paar (p) nebst mehreren anderen ersten Paaren; ferner die Endfläche (c), das zweifach stumpfere zweite Paar $\left(\frac{q}{2}\right)$, das dritte zugehörige Paar (r) und sogar ein Rhombenoktaeder, welches jedoch nicht sicher bestimmt ist.

Bezogen auf die bekannten Flächen des Olivins, sind die der Olivinschlacken:

$$p = a : b : \infty c \qquad q = b : c : \infty a$$
$$\tfrac{3}{4}p = 3a : 4b : \infty c \qquad \frac{q}{2} = 2b : c : \infty a$$
$$p^2 = a : 2b : \infty c \qquad r = a : c : \infty b$$
$$p\tfrac{2}{3} = 3a : 2b : \infty c$$
$$p\tfrac{2}{5} = 5a : 2b : \infty c$$
$$a = a : \infty b : \infty c$$
$$b = b : \infty a : \infty c$$
$$c = c : \infty a : \infty b.$$

*) Vgl. S. 40.

Legt man Miller's Messungen zum Grunde, so erhält man olgende Winkel:

		Berechnet.	Beobachtet. Miller.	Mitscherl.	Bothe.	R.
p : p	an a =	94° 38′	94° 40′	94° 36′		
	„ b =	85 22				
p : a	=	137 19				
p : b	=	132 41				
$p^2 : p^2$	an a =		*130 30	130 28	130° 30′	130° 14′
	„ b =	49 30				
$p^2 : a$	=	155 15				
$p^2 : b$	=	114 45				
$\frac{3}{4}p : \frac{3}{4}p$	an a =	110 40	110 40			
	„ b =	69 20				
$\frac{3}{4}p : a$	=	145 20				
$\frac{3}{4}p : b$	=	124 40				
$\frac{3}{4}p : p^2$	=	170 5				
$p\frac{2}{3} : p\frac{2}{3}$	an a =	71 44	72 0			
	„ b =	108 16				
$p\frac{2}{3} : a$	=	125 52				
$p\frac{2}{3} : b$	=	144 8				
$p\frac{2}{3} : p^2$	=	150 37				
$p\frac{2}{5} : p\frac{2}{5}$	an a =	46 54	48 0			
	„ b =	133 6				
$p\frac{2}{5} : a$	=	113 27				
$p\frac{2}{5} : b$	=	156 33				
$p\frac{2}{5} : p^2$	=	138 12				
q : q	an c =		*81 38	81 24	81 36	
	„ b =	98 22				
q : c	=	130 49				
q : b	=	139 11				139 22
$q : p^2$	=	108 28				
$\frac{q}{2} : \frac{q}{2}$	an c =	119 52	119 20		119 20	
	„ b =	60 8				
$\frac{q}{2} : c$	=	149 56				
$\frac{q}{2} : b$	=	120 4				
$\frac{q}{2} : q$	=	160 53				
r : r	an c =	77 4	75 20		75 15	
	„ a =	102 56				
r : c	=	128 32				
r : a	=	141 28				
r : q	=	114 2				
$r : p^2$	=	135 16				

Hieraus folgt das Axenverhältniss

$$a : b : c = 0{,}9220 : 1 : 1{,}1578$$

$$(\text{beim Olivin} = 0{,}9351 : 1 : 1{,}1732 \text{ nach Scacchi}).$$

Die Krystalle sind spaltbar nach c, weniger nach b *).

Wie schon S. 41 bemerkt wurde, bildet sich die Fajalithschlacke nicht blos beim Frischen und Puddeln, sondern auch beim Feinen und Schweissen des Eisens, beim Stahlfrischen, so wie (nach S. 142) zufällig bei zu starkem Rösten von Eisenstein.

Häufig erscheint sie in blättriger, zelliger und dichter Form. Ihre Farbe ist im reinen Zustande braun ins Gelbe, gewöhnlich aber schwarz. Die Ursache dieser dunklen Färbung ist stets ein Gehalt an Eisenoxyd, welches als Eisenoxydoxydul dem Eisenoxydulsilikat beigemengt ist.

Das specifische Gewicht der braunen Krystalle fand ich = 3,728, das von Nr. 3 = 4,196. Eine andere Probe war = 3,849. Bothe giebt nur 3,396 an.

Von Chlorwasserstoffsäure wird sie leicht und vollständig zersetzt unter Abscheidung der Kieselsäure in Gallertform.

Bei vielen, selbst neueren Analysen dieser Schlacken ist der Gehalt an Eisenoxyd leider nicht bestimmt worden.

1. Frischschlacke. Mitscherlich.
2. Desgl. von Badenhausen. Walchner.
3. Desgl., gut krystallisirt. Rammelsberg.
4. Desgl., ebenso, von Dillingen bei Saarlouis. Bothe.
5. Desgl. Glebsattel. (In meinem Laborat.)
6. Desgl. aus dem Hennebergischen. Reich. (In m. Lab.)
7. Desgl. Holzapfel. (In meinem Laborat.)
8. Englische Puddelschlacke. Percy.
9. Schweissofenschlacke von Prevali in Kärnthen. Wackernagel. (In meinem Laborat.)

	1.	2.	3.	4.	5.
Kieselsäure	31,16	32,34	30,53	28,79	29,34
Thonerde	—	—	—	0,48	—
Eisenoxyd	—	—	0,82	—	3,87
Eisenoxydul	67,24	62,04	60,70	69,23	63,40
Manganoxydul	—	2,64	5,91	Spur	1,48
Kalk	—	—	1,50	0,38	1,36
Magnesia	0,65	1,40	0,54	0,15	99,45
	99,05	K 0,28	100.	K 0,85	
		99,70		99,88	
Gesammtmenge des Eisens als Oxydul			61,44		66,88

*) S. mein Handbuch der kryst. Chemie S. 175. Bothe: Journ. für pr. Chem. Bd. 78. S. 225.

	6.	7.	8.	9.
Kieselsäure	30,50	31,47	29,60	32,11
Thonerde	—	—	1,28	—
Eisenoxyd	4,57	7,72	—	14,63
Eisenoxydul	48,32	44,34	64,61	51,00
Manganoxydul	7,21	9,13	1,13	1,20
Kalk	4,82	4,02	0,47	1,30
Magnesia	4,20	3,58	0,35	0,18
	99,62	100,26	$\dddot{P}$ 1,34	99,42
			98,82	
Ges. des Eisens als Eisenoxydul	52,43	51,29		64,17

Unter Voraussetzung sämmtlichen Eisens als Oxydul ist das Verhältniss des Sauerstoffs von

	$\dot{R} : \ddot{Si}$		$\dot{R} : \ddot{Si}$
1.	= 15,21*) : 16,62	6.	= 15,43 : 16,27
2.	= 15,00 : 17,25	7.	= 16,06 : 16,78
3.	= 15,65 : 16,28	8.	= 14,88 : 16,40
4.	= 15,69 : 15,58	9.	= 14,97 : 17,12
5.	= 15,58 : 15,65		

Wenn der Theorie zufolge der Sauerstoff des Eisenoxyduls gleich dem der Kieselsäure ist, oder die Olivinschlacke Eisenoxydulsingulosilikat ist, der Formel

$$\dot{F}e^2 \ddot{Si}$$

entsprechend, so muss sie enthalten:

1 At.	Kieselsäure	= 30	= 29,4
2 „	Eisenoxydul	= 72	= 70,6
		102	100.

Die Analysen zeigen, dass die Eisenfrischschlacken kleinere oder grössere Mengen der Singulosilikate von Manganoxydul, Kalk, Magnesia (Kali) in isomorpher Mischung enthalten. Thonerde und Phosphorsäure aber gehören der Schlacke nicht wesentlich an. Zugleich lehren aber die Analysen, dass der Gehalt an Eisenoxyd zuweilen ziemlich gross ist, während die Menge der Kieselsäure die normale bleibt, woraus zu folgen scheint, dass hier in dem ursprünglichen Eisenoxydulsilikat eine theilweise Oxydation der Basis zu Oxydoxydul stattgefunden habe, denn solche Schlakken lassen sich nicht als Gemenge des letzteren mit dem Singulosilikat betrachten.

*) Ohne Correction für das jetzige Atg. des Eisens.

Im Fortschreiten des Prozesses werden die Frischschlacken immer ärmer an Kieselsäure und reicher an Eisen, was von dem Gaaraufbrechen an so lange dauert, als das Eisen sich überhaupt im Heerde befindet. Diese Schlacken heissen Gaarschlacken, zuletzt auch Schwahl; sie fliessen träger, mit hellerem Licht, erstarren langsamer, sind mehr grau, niemals krystallisirt oder krystallinisch, sondern stets dicht, und von grösserem spec. Gewicht. Aus ihrer Bildung schon folgt, dass ihre Zusammensetzung sich fortdauernd ändern müsse.

Botischew hat vergleichende Analysen der Gaarschlacken mitgetheilt*), welche beim Frischen von uralischem Roheïsen fielen;

a. vom Formzacken, 30 Minuten nach Beginn der Arbeit;
b. vom Gichtzacken; ebenfalls nach 30 Minuten;
c. desgl.; nach 1 Stunde;
d. beim Zängen der Luppe.

	a.	b.	c.	d.
Kieselsäure	15,70	7,81	7,66	3,10
Thonerde	6,35	0,68	4,86	0,73
Eisen**)	55,57	67,83	65,80	71,62
Manganoxydul	2,04	1,44	1,48	0,41
Kalk	1,22	0,53	0,70	0,23

Für die Berechnung der relativen Mengen von Eisenoxyd und Oxydul sind diese Versuche allerdings nicht genau genug; sie beweisen aber die Zunahme des Eisens und die Abnahme der Kieselsäure. Die letzte Probe ist im Wesentlichen Eisenoxydoxydul, denn man kann darin annehmen

			Rest	
Kieselsäure	3,10			
Thonerde	0,73	Eisen	73,11	= 76,0
Eisenoxydul	3,83	Sauerstoff	23,06	= 24,0
Manganoxydul	0,41		96,17	100.
Kalk	0,23			
$\dot{R}^2 \ddot{Si}$ =	8,30			

Der Rest wäre demnach $Fe^9 O^{10} = \dot{Fe}^7 \dddot{Fe}$.

Wir lassen nun einige anderweitige Analysen von Gaarschlakken folgen.

1. Von der Kochschmiede in Norwegen. Ström.
2. Analyse von Hoffmann. (In meinem Laborat.)

---

*) (Hartmann's) B.- u. Hütt. Ztg. 1862. S. 317.

**) Der Verf. giebt es als Oxydul an, da er leider unterlassen hat, die Menge beider Oxyde zu bestimmen.

3. Vom Hartzerrennen; Sauvigny in Frankreich. Berthier.
4. Rybnik in Schlesien. Karsten.
5. Silbernaaler Hütte bei Clausthal. a. früher, b. später gefallen. Steinbeck. (In meinem Laborat.)
6. Viberowitzer Hütte bei Kutzdorf. Gude. (Desgl.)
7. Von der Wallonenschmiede zu Gysinge (Gestrikeland) in Schweden. Winkler.
8. Von Lauchhammer. Lampadius.
9. Von Skebo in Schweden. Sefström.

Auch hier fehlt bei den Analysen oft die Bestimmung beider Oxyde des Eisens.

	1.	2.	3.	4.	5.	
					a.	b.
Kieselsäure	21,4	21,01	19,8	18,1	17,60	14,18
Thonerde	—	—	1,2	0,2	0,47	1,23
Eisenoxyd	—	6,00	—	—	6,14	14,93
Eisenoxydul	71,3	71,15	74,0	61,2	67,71	65,06
Manganoxydul	—	—	3,6	6,7	5,09	4,78
Kalk	—	1,26	1,8	0,9	0,89	1,28
Magnesia	2,7	0,46	—	2,4	0,86	—
Kali	3,7 (?)	—	—	—	S 0,25	0,13
Phosphorsäure	—	—	—	—	2,32	0,62
	99,1	99,88	100,4	99,5	101,13	102,21

	6.	7.	8.	9.
Kieselsäure	16,41	13,9	10,25	7,6
Thonerde	—	—	3,00	—
Eisenoxyd	8,13	—	—	—
Eisenoxydul	73,86	82,9	77,00	82,1
Manganoxydul	—	—	3,60	6,8
Kalk	1,16	—	1,75	Mg 2,8
Magnesia	—	—	$\ddot{P}$ 1,75	99,3
	99,56	96,8	96,75	

Die Deutung der chemischen Zusammensetzung der Gaarschlacken ist ungemein schwer. Zunächst entsteht die Frage, ob die ganze Masse eine bestimmte Verbindung, ein Silikat von Eisenoxyd und Oxydul sei.

Berechnet man, wo es thunlich ist, die Sauerstoffverhältnisse, und versteht unter $\dot{F}e$ auch Kalk und Magnesia*), so erhält man:

*) Nach Abzug von RS und $\dot{R}^3\ddot{P}$.

	$\dot{Fe} : \dddot{\bar{Fe}} : \dddot{Si}$	$\dot{Fe} + \dddot{\bar{Fe}} : \dddot{Si}$
2.	$16{,}35 : 1{,}8 : 11{,}20$	$1 : 0{,}62$
5a.	$16{,}11 : 1{,}81 : 9{,}61$	$0{,}54$
5b.	$15{,}64 : 4{,}48 : 8{,}13$	$0{,}40$
6.	$16{,}52 : 2{,}44 : 8{,}75$	$0{,}46$

Wenn man nun annehmen wollte, alle diese Schlacken hätten das Sauerstoffverhältniss von Basen und Säure $= 1 : 0{,}5 = 2 : 1$, seien also Viertelsilikate

$$m\dot{Fe}^4 \dddot{Si} + n\dddot{\bar{Fe}}^4 \dddot{Si}^3,$$

so ist doch daran zu erinnern, dass nach Berthier's Versuchen (S. 44) Eisenoxydsilikate durch Schmelzung nicht gebildet werden, wenn es auch an Versuchen darüber fehlt, ob auf diesem Wege Eisenoxydoxydulsilikate entstehen können.

Es wird deshalb nöthig, zunächst einige ähnliche Schlacken in Betracht zu ziehen, die zu den Frischschlacken in naher Beziehung stehen.

I. Feineisenschlacke von Geislautern. Blaugraue poröse Masse, die nach wiederholten Analysen (in m. Lab.) besteht aus

		Sauerstoff.	
Kieselsäure	46,05		24,56
Eisenoxydul	46,15	10,25	12,32
Manganoxydul	4,09	0,94	
Kalk	2,36	0,67	
Magnesia	1,15	0,46	
	99,80		

Diese Schlacke, welche nur eine kleine Menge Eisenoxyd enthält, ist demnach ein Bisilikat.

II. Kupolofenschlacke, beim Umschmelzen von Roheisen in der Stückgiesserei in Wien gefallen, krystallisirt (leider fehlt die nähere Beschreibung), grau, mit bräunlichem Strich, spec. Gew. $= 4{,}03$, nach v. Moro*) enthaltend:

		Sauerstoff.	
Kieselsäure	39,97		21,30
Eisenoxydul	41,91	9,31	13,96
Manganoxydul	15,28	3,50	
Kalk	0,72	0,20	
Magnesia	2,38	0,95	
	100,26		

Wenn diese Schlacke wirklich kein Eisenoxyd enthält, so ist

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 55. S. 354.

der Sauerstoff der Basen und der Säure = 1 : 1½, und sie würde als eine Verbindung von Singulo- und Bisilikat betrachtet werden können,

$$\dot{R}^4\ddot{Si}^3 = 2\dot{R}\ddot{Si} + \dot{R}^2\ddot{Si}.$$

III. Schweissofenschlacke von Wasseralfingen. Eine schwarze grossblättrige Schlacke, deren spec. Gew. = 3,860 ist, und aus deren Pulver der Magnet kaum etwas auszieht. Sie enthält nach zwei Analysen von mir:

	a.	Sauerstoff.	b.	Sauerstoff.
Kieselsäure	36,80	19,30	36,62	19,53
Eisenoxyd	7,89	2,37	9,33	2,80
Eisenoxydul	52,93	} 11,87	52,84	} 12,03
Kalk	0,40		1,01	
	99,02		99,80	

Nimmt man den Sauerstoff von $\ddot{Fe} : \dot{Fe} : \ddot{Si} = 3 : 12 : 20$, so würde sie

$$4\dot{Fe}^3\ddot{Si}^2 + \ddot{Fe}\ddot{Si}^2$$

sein, wobei jedes Glied wohl als 1 At. Singulosilikat und 1 At. Bisilikat zu betrachten wäre.

Die durchweg krystallinische Beschaffenheit dieser Schlacke macht es sehr unwahrscheinlich, dass Eisenoxydoxydul (mindestens 11,5 pCt.) beigemengt sein sollte. Ebensowenig hat es für sich, dasselbe in chemischer Verbindung mit einem Eisenoxydulsilikat zu denken, welches hier fast Bisilikat wäre.

IV. Feineisenschlacke von Stourbridge in England. Durchweg krystallinisch, wie gestrickt, blauschwarz, spec. Gew. = 4,824, als Pulver dem Magnet nicht folgend, in Chlorwasserstoffsäure vollkommen auflöslich und beim Erhitzen gelatinirend, enthält nach meinen Versuchen:

	a.	b.	Mittel.	Sauerstoff.
Kieselsäure	14,56	13,69	14,13	7,54
Eisenoxyd	19,17	18,12	18,65	5,59
Eisenoxydul	66,10	66,89	66,50	14,78
	99,83	98,70	99,28	

Der Sauerstoff dieser Schlacke verhält sich = 4 : 3 : 8. Sie ist also

$$4\dot{Fe}^7\ddot{Si}^4 + \ddot{Fe}^7\ddot{Si}^{12},$$

worin jedes Glied als 1 At. Bisilikat und 3 At. Singulosilikat anzusehen ist.

Die beiden letzten Schlacken enthalten kein Eisenoxydoxydul

beigemengt*); sie sind mithin wahre Silikate von Eisenoxyd und Oxydul, so dass der Schluss nahe liegt, auch in den gewöhnlichen unkrystallisirten Gaarschlacken seien derartige Silikate enthalten, die freilich, je länger der Prozess dauert, um so mehr mit freiem Eisenoxydoxydul zusammenschmelzen. Dem entgegen nehmen manche Metallurgen freilich an, dass alle Eisenoxydhaltigen Frischschlacken das Eisenoxyd in der Form von Oxydoxydul enthalten**).

Ein drittes beim Frischprozess entstehendes Produkt ist der **Hammerschlag**, Eisenoxydoxydul, welches sich beim Zängen der Luppe und beim Schweissen und Ausschmieden des Eisens bildet. Er wird zur Beförderung der Gaare beim Frischen mit aufgegeben, und wirkt sehr kräftig.

Theorie des Frischprozesses. Die Entfernung der Kohle, des Kiesels, Phosphors, Mangans aus dem Roheisen erfolgt, indem diese Stoffe theils durch den Sauerstoff der Gebläseluft, theils durch den Sauerstoff eines Theils des in der Gaarschlacke enthaltenen Eisenoxyds und Oxyduls in Kohlenoxydgas, Kieselsäure, Phosphorsäure, Manganoxydul verwandelt werden.

Wenn nämlich Kohleneisen mit Eisenoxyd oder Oxydoxydul erhitzt wird, so entsteht Kohlenoxyd und metallisches Eisen. Wird Kieseleisen mit oxydirtem Eisen geglüht, so entsteht kieselsaures Eisenoxydul.

Das halb kieselsaure Eisenoxydul (Rohschlacke) wird weder von Kohleneisen noch von Kohle in der Rothglühhitze zersetzt, und nur in sehr hoher Temperatur erfolgt eine Wirkung der Kohle auf das Eisenoxydul und Abscheidung von metallischem Eisen.

Die basischeren Eisenoxydulsilikate dagegen, oder die Gemenge vom Singulosilikat mit Eisenoxydoxydul (Gaarschlacke) zersetzen sich schon in der Rothglühhitze mit Kohleneisen so, dass Singulosilikat übrig bleibt, und das übrige oxydirte Eisen reducirt wird.

Beim Einschmelzen des Roheisens im Heerd und in der ersten Hälfte des Prozesses bildet sich die Rohschlacke, indem die Kieselsäure theils von dem dem Roheisen anhängenden Sande, theils von der Oxydation des Kiesels, theils aus der Asche der Kohlen geliefert wird. Da aber fortwährend Eisen oxydirt wird,

*) Ich habe beide geschlämmt, und die leichtesten und schwersten Theile von gleicher Zusammensetzung gefunden.

**) Plattner in der B.- u. Hütt. Ztg. 1856. Nr. 14.

so nimmt die Rohschlacke immer mehr Eisenoxydul oder Oxydoxydul auf, und geht in Gaarschlacke über, welche, wie aus dem vorher Angeführten sich ergiebt, die Wirkung des atmosphärischen Sauerstoffs wesentlich unterstützt. Phosphorsäure und Manganoxydul gehen gleichfalls in die Schlacke über. In allen Fällen wird mehr Eisen oxydirt, als nöthig wäre, woher der Verlust, wiewohl derselbe durch Verwendung der Schlacken theilweise ersetzt wird.

Um die chemische Veränderung des Roheisens beim Frischen zu verfolgen, hat Botischew ausser den Schlacken (S. 170) auch das Eisen selbst (Uralisches) fortlaufend untersucht. Die Resultate beziehen sich auf die Zeit nach Beginn der Arbeit.

	Das Roheisen	15′	45′	1h	1h 15′	1h 30′
Graphit	5,68 pCt.	3,00	2,69	2,44	1,60	0,8
Kohlenstoff	0,85	1,36	1,26	1,23	1,00	0,9
Kiesel	0,41	0,50	0,38	0,36	0,26	0,2
Mangan	0,17	0,16	0,11	0,09	0,04	—

	1h 45′	1h 55′	2h 15′	2h 20′ (fertige Luppe)	Massel	Schiene
Graphit	0,30	0,25	—	—	—	—
Kohlenstoff	0,69	0,50	0,34	0,18	0,17	0,15
Kiesel	0,18	0,13	0,08	0,06	0,05	0,04

Hieraus würde sich ergeben, dass im Anfang durch Bildung weissen Roheisens eine Zunahme des gebundenen Kohlenstoffs erfolgt. Wenn man die in dem eingeschmolzenen Eisen (nach 15′) enthaltenen Mengen = 1 setzt, so sind dieselben

	Kohlenstoff.	Kiesel.	Mangan.
nach 1h	0,90	0,72	0,56
1h 30′	0,66	0,40	0
1h 55′	0,37	0,26	0
2h 15′	0,25	0,16	0
in der Luppe	0,13	0,12	0
„ „ Schiene	0,11	0,08	0

Während also das Mangan sehr bald vollständig abgeschieden wird, reducirt sich der Gehalt an Kohlenstoff und Kiesel zwar schliesslich fast auf dieselbe Grösse (11 und 8 pCt. des ursprünglichen), jedoch mit dem Unterschiede, dass die Oxydation des Kiesels in dem ersten Theil des Prozesses schneller von statten geht, als die des Kohlenstoffs, was auch mit den beim Puddeln gemachten Erfahrungen stimmt.

Verbesserungen des Frischprozesses sind zu verschiedenen

Zeiten in Vorschlag gebracht worden. (Prechtl in Schweigg. Journ. Bd. 10 S. 96. Schafhäutl's Zusätze; s. Journ. f. prakt. Chem. Bd. 7. S. 247. Anwendung von Wasserdämpfen; ebendas. Bd. 12. S. 1. u. s. w.) Eine Beschreibung der auf französischen Werken eingeführten Methoden s. in der Berg- und Hüttenm. Zeitung 1842. S. 133 u. ff.

In neuerer Zeit hat man auch bei den Frischfeuern angefangen, die Gebläseluft zu erhitzen; da es aber nicht sowohl auf Erhöhung der Temperatur, als auf vollständige Entfernung der fremden Bestandtheile des Roheisens ankommt, so darf der Prozess nicht beschleunigt, die Luft nie so stark wie bei Hohöfen erhitzt werden. Im östlichen Frankreich hat man mit Vortheil diese Aenderung vorgenommen, an Brennstoff gespart, und an Ausbeute gewonnen, nur sah man sich genöthigt, die Zustellung der Feuer zu modificiren, sie weniger tief zu machen, den Windstrom weniger stechend wirken zu lassen und weitere Düsen anzuwenden. Seit dem J. 1839 arbeiten viele Frischfeuer im östlichen Frankreich mit gedarrtem Holz (Rothkohle); man wärmt die gezängten Luppen in einem Steinkohlen-Schweissofen auf, und erspart 40—50 pCt. an rohem Brennstoff. Wenn man in Deutschland durch Anwendung erhitzter Luft ein schlechteres Eisen erhielt, als zuvor, so lag dies daran, dass man die Construktion der Heerde unverändert liess. Die Anwendung von zwei Formen, flachere Feuer und überhaupt die Einführung der in der Franche-Comté üblichen Schwahlfrischmethode gab auf den Fürstenbergischen Hütten sehr gute Resultate; man brachte 78—80 pCt. Eisen aus, und verbrauchte nur $\frac{2}{3}$ des früher für eine gleiche Menge Eisen erforderlichen Kohlenquantums*).

Die Gase der Frischfeuer sind von Ebelmen untersucht worden**), und zwar wurden die von Audincourt (Dept. du Doubs) gewählt, wo man die Luft höchstens auf 100° erhitzt, für die besseren Eisensorten sogar kalt anwendet. In der ersten Periode, während des Einschmelzens, enthielten die Gase 64—75 pCt. Stickstoff, 2—15 pCt. Kohlensäure, 8—28 pCt. Kohlenoxyd, und 1—7 pCt. Wasserstoff. Nach dem Rohaufbrechen und während des Gaaraufbrechens fanden sich 75—83 Stickstoff, 9—12 Kohlensäure, $\frac{1}{2}$—9 Kohlenoxyd, 0—3 Wasserstoff und 1—7

*) Berg- und Hüttenm. Zeitung. 1842 S. 109.

**) Annales des Mines IV. Sér. III. p. 167. Berg- und Hüttenm. Zeitung. 1844. S. 9. ff.

Sauerstoff, wobei die Menge des Stickstoffs und Sauerstoffs mit dem Prozesse zunahm, die der übrigen dagegen sich verminderte.

Bei dieser Gelegenheit untersuchte Ebelmen zugleich die Gase der mit Frischfeuern in Verbindung stehenden Blechglüh- und Schweissöfen, deren Mischung aber wohl grossen Schwankungen unterliegt.

Der Puddlingsprozess.

Der Puddlingsprozess, oder der Frischprozess im Flammofen ging von England aus, wo man aus Mangel an Holzkohlen, denen Koaks ohne Nachtheil für das Eisen nicht substituirt werden können, die Heerdfrischerei aufgeben musste. Das Roheisen kommt hierbei nur mit der Flamme des in Steinkohle bestehenden Brennmaterials in Berührung. Cort und Parnell construirten im J. 1787 den ersten Puddlingsofen und in neuerer Zeit hat man auch auf dem Continent in Steinkohlendistrikten diesen Prozess eingeführt, der zwar durchaus kein Eisen von besserer Qualität giebt, allein eine grössere Produktion gestattet, und bei dem zunehmenden Mangel an Holz auch ökonomisch vortheilhafter ist.

Auch für die Behandlung im Flammofen ist die Beschaffenheit des zu puddelnden Roheisens nicht gleichgültig.

Das aus strengflüssigen Beschickungen erblasene dunkelgraue graphitarme R. wird nur langsam entkohlt, und verwandelt sich bei längerer Einwirkung der Hitze in ein mürbes Stabeisen. Das bei niederer Temperatur erblasene graphitreichere graue Roheisen giebt ein besseres Produkt, doch erfolgt auch hier die Oxydation des Graphits zu langsam. Unter den weissen Roheisenarten ist das Spiegeleisen zu leichtflüssig, es würde durch den Luftstrom zu stark oxydirt werden, viel Abbrand erleiden, und nur durch den gebundenen Sauerstoff gaarender Zuschläge (oxydirten Eisens) mit Vortheil gepuddelt werden können. Am besten eignet sich das kohlenärmere weisse R. für den Flammofen, da es lange halbflüssig bleibt, und jener Zuschläge nicht bedarf.

Wo daher die Hohöfen kein weisses Roheisen für die Puddlingwerke liefern, muss das graue durch eine vorgängige Operation in weisses verwandelt werden. Dies geschieht durch das Raffiniren oder Feinen in Raffinir- oder Feinheerden (Feineisenfeuern), in denen es unter einem starken Luftstrom niedergeschmolzen wird. Ein solcher Heerd ist viereckig, hat eine mit Sand bedeckte Sohle von feuerfesten Steinen, und vier

Seitenwände, aus eisernen Kasten bestehend, welche mit Wasser gefüllt vor dem Schmelzen geschützt sind. Durch sie sind die Formen, gewöhnlich drei auf den beiden gegenüberliegenden längeren Seiten, geführt. Das Roheisen wird mit Koaks schichtweise eingelegt, und das Ganze wird mit Koaks bedeckt. Nach erfolgtem Schmelzen, welches sehr bald geschieht, wird das Eisen in Formen von feuchtem Sand oder Gusseisen abgelassen, und in Platten von etwa 2 Zoll Durchmesser gebracht. Der Verlust des Eisens schwankt von 10 bis 15 pCt. Das Feineisen enthält etwas, jedoch nicht viel weniger Kohle*); Kiesel, Phosphor und Mangan gehen grösstentheils in die Schlacke, insbesondere findet sich der Kieselgehalt auf $\frac{1}{4}$ seiner früheren Grösse reducirt. Es ist stets weiss, körnig oder faserigkrystallinisch oder blasig. Die Schlacke ist wesentlich Eisenoxydulsingulosilikat, und oft krystallisirt, zuweilen aber auch basischer. Von der letzten Art ist eine Feineisenschlacke von Stourbridge in England (s. S. 173).

Auf der Königshütte in Oberschlesien, wo man ein mittelgaares graues Roheisen bei einer Temperatur des Windes von 62° erbläst, hat man versucht, Steinkohlen durch heisse Hohofengase zu zersetzen, und das Gas, mit erhitzter Gebläseluft gemengt, in einen Flammofen zu leiten, in welchem 18—20 Ctr. sehr graues Koaksroheisen in 2 Stunden eingeschmolzen wurden; das Feinen erfolgte sehr langsam (18 Ctr. in 7 Stunden), der Abgang betrug 11½ pCt., und für jeden Ctr. Feineisen waren 1½ Kubikfuss Steinkohlen erforderlich. Als man aber auf das flüssige Roheisen 4—5 pCt. reines Eisenerz (ockriger Brauneisenstein) brachte, war der Prozess in einer Stunde beendigt. Der Verlust betrug 10½ pCt., und der Kohlenverbrauch auf jeden Ctr. 1 Kubikfuss. Nach einem späteren vollständigeren Bericht wird der Gasofen mit schwacher Gebläseluft betrieben; die Steinkohlen sind Sinterkohlen, die nur 1—2 pCt. Asche geben. Man raffinirt im Flammofen 30—40 Ctr. Roheisen, schmilzt es in 3½ Stunden ein, giebt etwas gepochten Kalkstein auf, um eine flüssige Schlacke zu erhalten, und lässt durch zwei gegenüberliegende Düsen einen Windstrom auf das flüssige Eisen wirken, welches dabei in Bewegung geräth. Je nach der Beschaffenheit des Eisens ist das Raffiniren von 40 Ctrn. in 2½ bis 5 Stunden vollendet, und wird dies durch Zerschlagen einer Probe an dem rein weissen strahligen Bruch erkannt. Es fliesst in ein gusseisernes Gerinne, wel-

*) Zuweilen bleibt der Kohlenstoffgehalt unverändert.

ches vorher mit Kalkmilch überzogen und getrocknet ist. Ein Ofen lieferte wöchentlich etwa 600 Ctr. Feineisen. Der Roheisenabgang betrug 5—9 pCt., der Kohlenverbrauch für jeden Ctr. etwa 1½ Kubikfuss. Das so dargestellte Feineisen giebt im Puddelofen wenig Schlacke, und ein Stabeisen, welches sehr schweissbar und zähe ist. Das halbgefeinte, im Bruch hellgrau und sehr dicht, dient vortrefflich zum Guss von Walzen, Puddlinghämmern u. s. w. Die Schlacken enthalten 16—20 pCt. Eisen. Die versuchte Anwendung heissen Windes von 250° gab nur in Folge des Ausschmelzens des Flammofens ein ungünstiges Resultat. Holzkohlenroheisen, bei kaltem Winde gaar erblasen, liess sich schneller raffiniren als Koaksroheisen*).

Der Puddelofen ist ein Flammofen, dessen Construktion auf hohe Hitzgrade berechnet ist. Der Heerd ist ein Sand- oder Schlackenheerd. Vom Roheisen wird zunächst die bestimmte Menge (eine Charge), 3—4 Ctr., eingesetzt, und diese eingeschmolzen. Wird es breiartig, so rührt es der Arbeiter fortwährend um (diese Operation heisst insbesondere Puddeln, to puddle), und während der Luftzug beschränkt wird, schreitet die Entkohlung durch den Sauerstoff der Luft und des Eisenoxyduls der Schlacken fort, wobei das Eisen in kochende Bewegung geräth, und Kohlenoxydgas ausstösst, welches mit blauer Flamme verbrennt. Hört dies auf, so ist die Umwandlung in Stabeisen erfolgt, die Masse wird sandig, und durch gesteigerte Hitze schweissbar, so dass die einzelnen Theile zu 5—7 Bällen vereinigt werden können, das Ballmachen, worauf man die Schlacke von ihnen abschmelzen lässt, einen Ball nach dem anderen aus dem Ofen zieht, und unter einem Hammer ausschmiedet. Noch stark glühend wird die Masse mittelst Walzen in Rohschienen verwandelt, welche alsdann zerschnitten, übereinandergelegt, durch Draht zu einem Paket verbunden, und in einem anderen Flammofen, dem Schweissofen, glühend gemacht werden, worauf ihnen zwischen Walzen die erforderliche Dimension gegeben wird.

Die Theorie des Puddlingsprozesses ist die des Frischens in Heerden, und die Puddlingsschlacke ist ebenso theils Roh-, theils Gaarschlacke, obwohl bei Sandheerden jene sich vorzugsweise bildet. Auch die etwanigen Zuschläge sind dieselben.

Calvert und Johnson suchten durch die Analyse einzelner Proben einer Charge den Vorgang beim Puddeln, insbesondere

*) L. Eck in Karsten's Archiv. Bd. 17. S. 795. Bd. 20. S. 475.

die Art festzustellen, wie die Bestandtheile des Roheisens, der eine früher, der andere später, oxydirt und abgeschieden werden. Aehnliche Versuche sind später von Lan*) angestellt worden. Das Hauptresultat war: der Kiesel wird während des Einschmelzens, der Kohlenstoff erst nach demselben abgeschieden.

List**) verfolgte die Produkte einer Charge, wobei hellgraues, kieselarmes manganreiches Roheisen aus dem Saynschen zu sehnigem Stabeisen gepuddelt wurde, indem er die ursprünglich in den Ofen eingesetzten Schlacken, unter deren Bedeckung das Roheisen eingeschmolzen wurde (1), die Schlacken nach dem Einschmelzen (2), während des Aufkochens (3), im Beginn des Luppenmachens (4), nach Entfernung der ersten Luppe (5), und zu Ende des Prozesses (6) untersuchte, wobei ein Zeitunterschied von zwei Stunden in Betracht kommt.

(In Nr. 4—6 wurden Kieselsäure und Manganoxydul nicht bestimmt.)

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Kieselsäure	15,09	16,79	17,44			
Eisenoxyd	14,41	5,91	12,80	13,66	15,64	18,5
Eisenoxydul	49,96	51,42	54,27	44,40	44,60	42,0
Manganoxydul	10,98	14,87	15,28			
	90,44	88,99	99,79			
Gehalt an Eisen	49,9	44,1	51,1	44,2	45,6	45,7

Dass nach dem Einschmelzen (also bei Gegenwart von viel metallischem Eisen) der Oxydgehalt der Schlacke um vieles kleiner sein müsse, versteht sich von selbst. Ebenso ist die Zunahme des Kiesel- und Mangangehalts leicht erklärlich. Ob die Schlakken während des Einschmelzens nicht gaarer (basischer) werden, lässt sich aus den Analysen nicht darthun, weil dieselben nicht vollständig sind. Wäre dem so, so könnte dies allerdings davon herrühren, dass das entstandene Eisenoxydoxydul vom Mangan und Kiesel des Roheisens zu Eisenoxydul reducirt wird***). Während dann im Verlauf des Prozesses der Eisengehalt der Schlakken ziemlich gleich bleibt, steigt der des Eisenoxyds, und überhaupt kommen in diesen Schlacken auf 1 At. Eisenoxyd

*) Berg- u. Hütt. Ztg. 1860.

**) Programm der Gewerbschule zu Hagen. 1860. (B.- u. Hütt. Ztg. 1861.)

***) Die Mengen von Si und Fe verhalten sich in

1 = 1 : 7,1

2 = 1 : 5,6

3 = 1 : 6,3.

in 1. 8 At. Eisenoxydul
2. 19 „ „
3. 9 „ „
4. 7 „ „
5. 6,4 „ „
6. 5 „ „

Von welchem Einfluss ein Gehalt an Kupfer auf das Verhalten des Eisens beim Puddeln sei, ergiebt sich aus einer Mittheilung von Zehme*). Halbirtes Siegener Roheisen zeigte sich nach dem Einschmelzen weiss, gab keine Entwicklung von Kohlenoxyd (es kam nicht hoch), war nach drei Stunden noch nicht gaar, und sprühte beim Ablassen blaue Funken. Die Analyse ergab in

	dem Roheisen	eingeschmolzen	abgelassen
Kiesel	1,32	0,29	—
Schwefel	0,28	—	0,20
Mangan	3,56	—	0,48
Kupfer	0,35	0,38	0,57

Während also Kiesel und Mangan oxydirt werden, bleibt das Kupfer in Eisen.

Statt der Steinkohlen hat zuerst Fabre du Faur in Wasseralfingen Hohofengase, mittelst erhitzter Gebläseluft verbrannt, zum Puddeln angewandt. Demnächst hat man versucht, Holz, Braunkohlen, Torf durch Erhitzung zu zersetzen, und die gasförmigen Produkte derselben in gleicher Art zu benutzen.

(Vgl. über die Anwendung von Braunkohlengas: Tunner, die montanistische Lehranstalt zu Vordernberg, 1842; auch Berg- u. Hüttenm. Zeitung. 1844. S. 73; Bergwerksfreund. 1845. S. 249. Ueber Anwendung der Gase von Frischfeuern, die mit Kohlen und gedarrtem Holz betrieben werden, zu Montblainville im Maasdept. s. Sauvage in den Ann. des Mines, IV. Sér. T. VI., auch im Bergwerksfreund. 1845. S. 513. Ueberhaupt am letzten Orte, S. 465. 481: Heine über die Erzeugung und Anwendung brennbarer Gase; sowie Bischof, die indirekte aber höchste Nutzung der rohen Brennmaterialien, Quedlinburg 1848. C. Hartmann, der Eisenhüttenbetrieb mit den aus Hohöfen entweichenden und aus festen Brennmaterialien erzeugten Gasen. 1845. Ueber Gaspuddeln: Berg- u. Hütt. Ztg. 1854. Nr. 2. 20. 21. 51.; ferner 1856. Nr. 12; 1860. Nr. 16.)

*) Berg- u. Hütt. Ztg. 1860. Nr. 5.

Stahl.

Der Stahl besitzt eine lichtgrauweisse Farbe, nicht sehr starken Glanz, eine körnige Textur, und ein um so dichteres feineres und gleichartigeres Korn, je besser er ist. Die Bruchfläche des gehärteten Stahls ist oft so feinkörnig, dass sie fast dicht erscheint. Stahl ist härter als Stabeisen; wird er aber im glühenden Zustande rasch abgekühlt, so wird er um vieles härter, und zwar um so mehr, je plötzlicher das Erkalten geschieht. Diese Operation, das Härten des Stahls, welche den weichen in gehärteten verwandelt, geschieht gewöhnlich durch Eintauchen des glühenden Stahls in kaltes Wasser. Bei Anwendung von Quecksilber wird er fast so hart wie das weisse Roheisen (glashart). Dem Wasser setzt man mit gutem Erfolg etwas Schwefelsäure oder Salpetersäure zu. Für die meisten Anwendungen ist aber die so erlangte Härte und Sprödigkeit des Stahls zu gross, weshalb man sie zum Theil durch das Anlassen aufhebt, durch Erwärmen bis zu einer bestimmten Temperatur und nachheriges langsames Abkühlen. Je höher diese Temperatur, um so weicher wird der Stahl. Sie ist ebensowohl von der Qualität des Stahls abhängig, wie durch die Art seiner Verwendung bedingt, und wird in der Praxis durch die beim Erwärmen eintretenden Anlauffarben der Oberfläche erkannt, welche vom blassen Gelb allmälig ins dunkelste Blau übergehen.

220°. Blassgelb, für chirurgische Instrumente.
230°. Strohgelb, für Rasirmesser, Federmesser.
255°. Braun, für Scheeren, härtere Meissel.
265°. Purpurfleckig, für Aexte, Hobeleisen.
277°. Purpur, für Tischmesser.
288°. Hellblau, für Klingen, Uhrfedern.
293°. Dunkelblau, für feine Sägen, Bohrer.
316°. Schwarzblau, für Hand- und Stichsägen.

Da aber ein Anlassen von stählernen Geräthschaften in freiem Feuer nie ganz gleichförmig ausfällt, so bedient man sich zweckmässig Bäder von leichtflüssigen Metalllegirungen, aus Blei und Zinn bestehend, welche je nach den Proportionen beider Metalle genau die verlangte Temperatur geben, und in welche man den Stahl taucht, so wie des kochenden Leinöls für die T. von 316°, selbst des schmelzenden Bleis (322°) für noch etwas weichere Gegenstände. Beim Abkühlen treten die Farben in umgekehrter Reihenfolge wieder auf.

Gehärteter Stahl ist specifisch leichter als weicher Stahl,

denn es erfolgt dabei eine Volumvermehrung. Er besitzt grosse Sprödigkeit. Härte und Elasticität finden sich überhaupt im entgegengesetzten Sinn vereinigt.

Ausgezeichnet ist der Stahl durch seine grosse Festigkeit, welche durch Härten etwas vermindert, durch nachheriges Anlassen aber noch vergrössert wird, und mehr als doppelt so gross wie die des Stabeisens ist.

Das spec. Gewicht schwankt von 7,5 bis 7,8 selbst bis 8,0. Es vermindert sich, wie schon gesagt, beim Härten (von 7,75 auf 7,55 nach Rinmann; von 7,79 auf 7,67 nach Pearson).

Elsner hat Bestimmungen an einem Gussstahl mit folgenden Resultaten gemacht:

Ungehärtet	7,9288
Gehärtet	7,6578

Derselbe umgeschmolzen:

Ungehärtet	8,0923
Gehärtet	7,7647

Derselbe mit $\frac{1}{500}$ Silber geschmolzen:

Ungehärtet	8,0227
Gehärtet	7,9024 *)

In der Hitze verhält sich der Stahl ähnlich dem harten Stabeisen. Längere Zeit der Schweisshitze ausgesetzt, wird er zu Stabeisen; unter einer Kohlendecke lange und heftig geglüht, verwandelt er sich in Roheisen. Seine Schweissbarkeit ist ausgezeichnet, ja noch grösser als die des Stabeisens. Er muss indessen durch Bedeckung mit Sand oder Schlacke vor der entkohlenden Wirkung der Luft geschützt werden. Der Schmelzpunkt liegt zwischen dem von Roh- und Stabeisen.

Verhalten zu Säuren. Gehärteter Stahl wird von Säuren viel schwerer aufgelöst, als ungehärteter, beide aber unter ähnlichen Erscheinungen, wie das Stabeisen. Verdünnte Säuren scheiden eine schwarze kohlige Masse ab, welche magnetisch ist, und beim Verbrennen Eisenoxyd zurücklässt, durch längere Einwirkung der Säure aber in eine eisenfreie leicht verbrennliche kohlige Substanz übergeht. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst nach Karsten den weichen Stahl vollständig auf, so dass die Kohle mit dem Wasserstoff vollkommen entweicht. Er enthält also keinen Graphit. Dagegen giebt C. Bromeis im Cement- und Gussstahl 0,08 bis 0,22 pCt. mechanisch beigemengte Kohle an.

---

*) Journ. für prakt. Chem. Bd. 20. S. 112.

Gehalt an Kohlenstoff. Wenn auch Stabeisen, Stahl und Roheisen keine durch scharfe Grenzen geschiedene Körper sind, sondern diese nur in Folge physikalischer Eigenschaften sich festsetzen lassen, so hat doch die steigende Menge des Kohlenstoffs wesentlichen Einfluss. Bei 0,5 bis 0,66 pCt. Kohle hat das Stabeisen die Eigenschaften des Stahls erlangt, d. h. die Fähigkeit, nach dem Glühen und Ablöschen sich zu härten. Mit steigender Kohlenmenge tritt dies Verhalten um so stärker hervor und scheint bei 1,4 bis 1,5 pCt. Kohle sein Maximum zu erreichen, so dass bei 2,3 pCt. schon Graphitabscheidung bei langsamer Abkühlung erfolgt, das Produkt mithin Roheisen ist. Karsten.

Im Roh- und Gussstahl beträgt der Kohlenstoff nach Karstens Untersuchungen 0,9 bis 1,9 pCt., im Cementstahl jedoch höchstens 1,75 pCt.

Wilson fand im Gussstahl nur 0,62 bis 0,94 pCt. Kohlenstoff, doch ist es wahrscheinlich, dass diese Angaben zu niedrig sind. Ausserdem 0,03—0,11 Phosphor, 0—0,06 Kiesel.

Wir führen hier folgende neuere Untersuchungen an:

A. Rohstahl.

1. Steirischer Stahl, aus steirischen Flossen nach Siegenscher Methode auf der Lohhütte gefrischt.
2. Edelstahl aus Steiermark.
3. Desgleichen.
4. Edelstahl von Lohe.
5. Desgleichen.
6. Edelstahl aus Siegen.
7. Desgleichen.
8. Desgleichen.
9. Edelstahl (Brescianstahl) aus der Paal bei Murau in Oestreich.

Sämmtlich nach Karsten *).

B. Cementstahl.

Weicher von Elberfeld. C. Bromeis **).

C. Gussstahl.

1. Rheinländischer.
2. Bester englischer von Sheffield; beide nach C. Bromeis.
3. Guter englischer.
4. Derselbe, raffinirt. Beide nach Karsten.

---

*) Eisenhüttenkunde. Bd. 1. S. 598.

**) Liebig und Wöhler's Ann. Bd. 43. S. 244.

A.

	Kohlenstoff.	Kiesel.
1.	0,9736	0,0589
2.	1,129	
3.	1,1308	
4.	0,9851	
5.	1,3435	
6.	1,4407	
7.	1,698	0,0383
8.	1,7199	
9.	1,936	

Nr. 7. enthält überdies 0,3789 Kupfer, wovon auch in Nr. 2, 6, 8 und 9 kleine Mengen vorkommen. Von Schwefel fanden sich stets Spuren; Kiesel wurde nicht immer, Phosphor niemals bestimmt; Mangan wurde nicht gefunden.

B.

		Kohlenstoff.	
a.	Chemisch gebunden	0,416	0,496
b.	Mechanisch beigemengt	0,080	

C.

		Kohlenstoff.	
1.	a.	1,157	1,267
	b.	0,110	
2.	a.	0,95	1,17
	b.	0,22	
3.		1,7581	
4.		1,5776	

Ein Gussstahl enthielt nach Böttger 1,758 Kohlenstoff. Derselbe Stahl, für sich umgeschmolzen, enthielt 1,5776, und, mit $\frac{1}{500}$ Silber geschmolzen, 1,6592 Kohlenstoff. Letztere beide Zahlen dürften als gleich anzunehmen sein*).

Krupp'scher Gussstahl, zu einem Geschütz verarbeitet, welches beim ersten Schuss sprang, hatte ein spec. Gew. = 7,836 und enthielt nach Abel**):

Kohlenstoff	1,18
Kiesel	0,33
Phosphor	0,02
Kobalt, Nickel	0,12
Kupfer	0,30
Mangan	Spur

*) Journ. f. pr. Chem. Bd. 20. S. 112.
**) Journ. f. pr. Chem. Bd. 70. S. 216.

Schafhäutl will im besten englischen Gussstahl (spec. Gew. = 7,92) 0,52 pCt. Kiesel, 1,92 Mangan, 0,93 Arsenik, 0,12 Antimon, 1,00 Schwefel, 0,18 Stickstoff und 1,428 Kohlenstoff gebunden haben, Angaben, die indessen kein Vertrauen verdienen.

Stengel*) hat einige Rohstahlsorten auf ihren Gehalt an Kiesel, Schwefel und Kupfer geprüft:

	Kiesel.	Schwefel.	Kupfer.
1. Rohstahl von Eisenerz in Steiermark. Vorzüglich gut zu Sensen; höchst zähe und hart.	0,115	0,002	—
2. Brescianstahl aus der Paal bei Murau (s. oben Nr. 9).	—	0,028	0,02
3. Von Oberhunden bei Lohe.	0,062	0,002	0,39
4. Von Lohe bei Siegen, aus Stahlberger Spatheisenstein. Vortreffliche Qualität.	0,163	0,008	0,27
5. Von Lohe, aus $\frac{2}{3}$ Stahlberger und $\frac{1}{3}$ Grundener Rohstahleisen.	0,144	0,011	0,40
6. Stahl von Salchendorfer manganreichem Brauneisenstein.	0,077	0,006	0,36

Da der vortreffliche Brescianstahl den grössten Gehalt an Schwefel zeigt, so schliesst Stengel, dass der Kupfergehalt der inländischen Sorten der Grund ihrer geringeren Güte sei.

Gehalt des Stahls an sonstigen Metallen. Es ist eine sehr verbreitete Ansicht, dass gewisse Metalle die Güte des Stahls vermehren, und es gilt dies besonders von Aluminium, Chrom, Nickel, Silber, Rhodium.

Aluminium ist nach Stodart und Faraday die Ursache der vortrefflichen Qualität des Wootz genannten ostindischen Stahls. Nach dem Letztgenannten soll dies Metall nicht in die Auflösung des Stahls in Säuren übergehen. Er erhielt indess sehr verschiedene Mengen (0,0128 und 0,693 pCt.). Durch Glühen von Stahl oder Stabeisen mit Kohlenpulver, und Erhitzen der blättrigen grauen Masse mit reiner Thonerde wurde eine weisse spröde 3,4 pCt. Aluminium enthaltende Legirung dargestellt, welche, mit Stahl in dem Verhältniss von 1 : 7,5 zusammengeschmolzen, ein dem Wootz in der Qualität gleiches Produkt gab.

---

*) Karsten's Archiv. Bd. 9. u. 10. Auch Journ. für prakt. Chem. Bd. 8. S. 328 und Bd. 12. S. 142.

Dagegen fand Karsten im Wootz gleichwie in anderen Stahlsorten nur sehr zweifelhafte Spuren von Aluminium, so dass die Angaben von Stodart und Faraday doch keinesfalls sicher erscheinen. Zwei Analysen des Wootz von Henry*) ergaben:

	a.	b.
Graphit	0,312	0,312
Kohlenstoff	1,333	1,340
Kiesel	0,045	0,042
Schwefel	0,181	0,170
Arsenik	0,037	0,036

jedoch kein Aluminium**).

Wolfram. In neuerer Zeit hat man angefangen (Mushet 1858 in England), Wolframstahl darzustellen, indem man das gereinigte, geröstete und gewaschene Wolframerz gepulvert in Kohlentiegeln reducirt, wobei man ein poröses Gemenge von Eisen, Mangan (oder Oxydul), Wolframmetall (je nach der Temperatur und der Menge der Kohle mehr oder weniger Oxyd enthaltend) und Kohle mit Gussstahl zusammenschmilzt.

Wie beim Roheisen angeführt wurde***), legirt sich Wolfram mit demselben, und liefert eine Art von Gussstahl, der durch Raffiniren verbessert werden kann.

Nach einer in meinem Laboratorio vorgenommenen Analyse enthielt ein Wolframstahl von Bochum:

Kohlenstoff	0,65 pCt.
Wolfram	7,43 „ †)

Man rühmt die grosse Härte dieses Stahls, welcher jeden gehärteten Gussstahl übertreffen soll, hebt aber auch die Schwierigkeit, ihn zu schweissen, hervor.

Berg- u. Hütt. Ztg. 1858. Nr. 18. 1859. Nr. 32. (42.) 1860. Nr. 34. 35. Polytechn. Centralbl. 1860. Nr. 9. 11.

Chrom. Stodart, Faraday und Berthier schmolzen Stahl mit Chrom zusammen, und erhielten Stahl von vorzüglicher Güte und schöner Damascirung.

Nickel. Nickelhaltiger Stahl (Meteorstahl) wird in gleichem Grade gerühmt.

Rhodium. Der Rhodiumstahl soll sich durch grosse Härte auszeichnen.

---

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 57. S. 236.

**) Auch in deutschem angeblichem Aluminiumstahl habe ich kein Aluminium finden können. R.

***) S. 111.

†) Andere Analysen von Siewert s. Ztschrft. f. d. ges. Nat. Bd. 16. S. 332.

Silber. Schon Stodart und Faraday bemerkten, dass beim Schmelzen von Stahl mit Silber keine Vereinigung stattfindet, und Kügelchen des letzteren sich nach dem Erstarren absondern, während ein Theil in der Stahlmasse vertheilt ist. Nur 0,2 pCt. liess sich mit dem Stahl verbinden, der dadurch härter als bester Gussstahl und selbst als Wootz wurde. Schon Karsten bezweifelte aber, ob auch in diesem Falle eine wirkliche Verbindung stattgefunden habe, und Elsner fand*), dass Gussstahl durch das Schmelzen mit $\frac{1}{500}$ Silber keine Veränderung in seinem physikalischen und chemischen Verhalten erfährt, sowohl im ungehärteten als im gehärteten Zustande, so dass nicht der geringe Silbergehalt, sondern allein das Umschmelzen die Qualität des Stahls zu verbessern im Stande ist.

Mangan ist durchaus kein wesentlicher Bestandtheil des Stahls, da, wie sich aus dem Früheren ergiebt, viele Stahlsorten dieses Metall gar nicht enthalten.

Darstellung des Stahls.

Stahl lässt sich auf vier verschiedenen Wegen erhalten:

I. Direkt aus Erzen. Aeltestes Verfahren der Luppenarbeit; Darstellung des ächten indischen Stahls oder Wootz. Verfahren von Chenot.

II. Durch Frischen oder Puddeln von Roheisen bis zur Stahlbildung. Rohstahl (Schmelzstahl, Puddelstahl). Methode von Bessemer.

III. Durch Verbindung von Stabeisen mit Kohlenstoff. Cementstahl.

IV. Durch Zusammenschmelzen von Roh- und Stabeisen. Hierher die Methode von Uchatius.

Wenn die Darstellung des Stahls kein Flüssigwerden desselben im Gefolge hat, so ist das Produkt in seinen einzelnen Theilen ungleichförmig, d. h. die Entkohlung des Roheisens (beim Rohstahl) ist an einzelnen Stellen entweder nicht weit genug vorgeschritten oder sie ist zu weit gegangen, oder die Verbindung des Kohlenstoffs mit dem Eisen (beim Cementstahl) ist in ähnlicher Art stellenweise ungleich erfolgt.

Die früher allgemein angewandte Methode, diese Ungleichförmigkeit des Stahls zu beseitigen, besteht in einem wiederholten Zusammenschweissen oder Gerben (Raffiniren) der ausge-

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 20. S. 110.

reckten (geplätteten) Stahlstäbe (Schienen), wobei man die einzelnen so zu einer Garbe zusammenlegt, dass die heterogenen Stellen sich berühren. Nachdem das Paket, mit Draht umwunden, die Schweisshitze erlangt hat, wird es zu einer Masse zusammengeschweisst, welche man zu einem Stabe ausreckt, den man, in einzelne Stücke zerhauen, demselben Verfahren nochmals unterwirft. Das Gerben des Stahls, welches den gegerbten oder raffinirten Stahl liefert, und einen Verlust von 7 bis 12 pCt. mit sich führt, erfordert natürlich grosse Erfahrung und Vorsicht, weil längere Berührung mit glühenden Kohlen ihn dem Roheisen, längere Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs aber ihn dem Stabeisen näher bringt.

Eine weit vollkommnere Gleichförmigkeit erlangt der Stahl jedoch dadurch, dass man ihn schmilzt und in Formen giesst, d. h. in Gussstahl verwandelt. (S. weiterhin.)

I. Stahl aus Erzen.

Indischer Stahl oder Wootz (Bombaystahl). Wie schon früher erwähnt, kannte man in älterer Zeit das Roheisen nicht; man verschmolz reiche und reine Eisenerze in Heerden oder in niederen Oefen (Stück- oder Wolfsöfen) mit Holzkohlen, und indem ein Theil des Erzes reducirt, das reducirte Eisen in Kohleneisen verwandelt wurde, entzog ein anderer Theil des Eisenoxyds diesem Kohleneisen eine gewisse Menge Kohlenstoff, so dass das Produkt sich bald mehr dem Stahl, bald mehr dem Stabeisen näherte, jedenfalls aber in Gestalt einer zusammenhängenden Masse, Luppe genannt, aus dem Heerd oder Ofen unter den Hammer gebracht und ausgeschmiedet wurde. Deshalb heisst dieses Verfahren die Luppenarbeit. Die gleichzeitig fallenden Schlacken waren identisch mit den (Roh-) Schlacken des Heerdfrischens und Puddelns.

Während dieses Verfahren in allen Gegenden längst verlassen ist, wo die Eisenindustrie Fortschritte gemacht hat, findet es sich noch heute in Asien und Afrika im Gebrauch, und seine Produkte, Stahl oder stahlartiges Stabeisen, sind sogar durch ihre Güte zum Theil von grossem Ruf, wovon der indische Stahl ein Beispiel giebt.

Den vorhandenen Nachrichten zufolge wird derselbe aus einem sandigen Magneteisen in sehr kleinen Oefen (Stücköfen) dargestellt. Man gewinnt eine hämmerbare Luppe von etwa 40 Pfund, welche man ausschmiedet, in kleine Stücke zertheilt, und diese

in Thontiegeln mit Holzspähnen (angeblich von Cassia auriculata) beschickt, worauf man die Oeffnung durch eingestampften Thon verschliesst. 20 bis 24 solcher Tiegel, deren jeder nur 1 Pfund Eisen aufnimmt, werden in einen kleinen Gebläseofen erhitzt, und nach 2½ stündigem Feuer herausgenommen. Jeder enthält dann einen geschmolzenen Stahlklumpen von der Form des Tiegels.

Der indische Stahl ist also ein Gussstahl, der deswegen, und wegen der Reinheit des Erzes (aus welchem man nur 12 pCt. Eisen ausbringt) zwar theuer aber von vorzüglicher Güte ist, und im Orient namentlich zu Säbelklingen verarbeitet wird. Ueber seine Zusammensetzung und seinen angeblichen Aluminiumgehalt s. S. 186.

Er ist nicht zu verwechseln mit jenem ostindischen Stahl, welcher in England aus ostindischem Roheisen durch Cementiren erhalten wird*).

Chenot's Methode. Schon beim Stabeisen wurde erwähnt, dass Chenot reiche und reine Eisenerze zur Darstellung eines Eisenschwamms benutzte. Das gleiche Verfahren soll auch zur Stahlbereitung dienen, indem man die Reduktion mit Holzkohle in dicht verschlossenen Retorten vornimmt, so dass die Gangart nicht zum Schmelzen kommt, das graue schwammige Kohleneisen von der Kohle u. s. w. trennt, zerkleinert, in Cylinder presst und in Tiegeln einschmilzt. Dies Verfahren soll in Frankreich und Russland auf mehreren Werken ausgeübt werden**).

II. Stahl aus Roheisen.

A. Rohstahl.

Die Darstellung des Rohstahls aus Roheisen ist an gewisse lokale Bedingungen geknüpft, indem vorzüglich das aus Spatheisensteinen erblasene R. zur Stahlbereitung tauglich ist. Steiermark und die Umgegend von Siegen sind daher in Deutschland die Hauptpunkte der Rohstahlerzeugung.

Da letztere darin besteht, dass man dem Roheisen eine gewisse Menge Kohle entzieht, aber nicht so viel, dass es zu Stabeisen würde, und der ganze Prozess in Heerden (Rohstahlfeuern, Hartzerrennhämmern) geschieht, so hat das Verfahren die grösste Aehnlichkeit mit dem Frischen, und kann theoretisch als ein partieller Frischprozess betrachtet werden. Daher kommt es auch,

*) Heeren in den Mitth. des Hannöv. Gewerbevereins. 1852.
**) Berg- u. Hütt. Ztg. 1859. Nr. 25. 1860. Nr. 1, 5, 9.

dass man bei letzterem zufällig, wenn ein Theil des Eisens noch roh, ein anderer schon gaar ist, Stahl erhält, den man Luppenstahl zu nennen pflegt.

Die Abweichungen in der Construktion der Rohstahlfeuer von den gewöhnlichen Frischfeuern, so wie in den Manipulationen beider Prozesse gehen darauf hinaus, dass bei der Stahlbereitung eine weniger starke, und weniger lange fortgesetzte Oxydation nöthig ist; deshalb wird hier das Roheisen mehr unter dem Winde behandelt.

Das Roheisen ist entweder weisses kohlenreiches (Spiegeleisen) oder weisses kohlenärmeres oder leichtflüssiges graues. Es wird ein Stück nach dem andern eingeschmolzen; die flüssige Masse auf der Heerdsohle unter einer Decke von Schlacken wird allmälig steif, indem sowohl letztere als auch die Gebläseluft ganz ebenso wie beim Frischprozess entkohlend wirken. Den ganzen Stahlkuchen (Stahlschrei) zertheilt man unter dem Hammer vermittelst des Setzeisens, und schmiedet die oft ziemlich ungleichartigen keilförmigen Stücke aus. Die so erhaltenen Stangen wirft man glühend in kaltes Wasser, und trennt durch einen Schlag dasjenige Stück, welches harter und spröder Stahl (Edelstahl) ist von dem übrigen, welches für sich bearbeitet wird, und einen weichern Stahl darstellt. Offenbar ist der ganze Prozess unvollkommen, und es hängt das Gelingen zum grössten Theil von der Uebung der Arbeiter ab.

(Vgl. Ueber die in Sachsen versuchte Stahlfrischerei, von H. v. Bünau, im Bergwerksfreund. Bd. V. Nr. 34., und in der Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1843. S. 385. Ferner: über das bei Koaks erblasene Rohstahleisen und den daraus dargestellten Rohstahl, von Stengel, in Karsten's Archiv. Bd. 18. S. 260, und in der Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1844. S. 865. Ueber den Einfluss der Rohstahlfrischmethoden auf die Beschaffenheit des Rohstahls von Demselben, a. a. O. Bd. 18. S. 225, und 1844. S. 953. Der Rohstahlfrischprozess auf der Lohhütte in Siegen, von Demselben, a. a. O. Bd. 18. S. 200. u. 1844. S. 993.)

Im J. 1835 machte man zu Frantschach im Lavantthal in Kärnthen den Versuch, Rohstahl im Puddelofen zu gewinnen; aber erst seit 1849 wurde dies Verfahren in Westphalen, seit 1851 besonders auf Lohhütte ausgeübt, und so der Puddelstahl erhalten. Gleichwie die Stahlfrischerei im Heerde ist auch das Stahlpuddeln im Flammofen nur dadurch von der Stabeisenbereitung verschieden, dass die Entkohlung des Roheisens nicht so

weit getrieben wird, wie im letzten Fall, dass es also auf die Geschicklichkeit und Uebung der Arbeiter wesentlich ankommt. Der Puddelstahl wird gegerbt oder in Gussstahl verwandelt.

Vgl. Tunner: Berg- u. Hütt. Ztg. 1852. Nr. 37. 1853. S. 586. 1855. Nr. 23. Düber, das Stahlpuddeln zu Lohe bei Siegen: ebendas. 1855. Nr. 40. u. 41. Gruner, über Roh- und Puddelstahl: ebendas. 1860. Nr. 24.

B. Bessemer's Stahl.

Es ist schon wiederholt darauf hingewiesen, dass bei der Umwandlung des Roheisens in Stahl und Stabeisen der flüssige Zustand des ersteren mit der Abnahme des Kohlenstoffs aufhört und einem teigartigen Platz macht. In diesem Zustande wird eine Luppe von Stahl oder Stabeisen von ungleichförmiger Beschaffenheit erhalten, welche überdies mit Schlacken- und Oxydoxydul-Theilchen durchdrungen ist, welche man unter dem Hammer auszupressen sich bemüht. Indessen ist ihre vollständige Entfernung kaum ausführbar; einzelne Theile bleiben in der Stahl- oder Eisenmasse zurück, unterbrechen den Zusammenhang derselben, und veranlassen undichte Stellen.

Es ist klar, dass man reinen homogenen Stahl und reines homogenes Stabeisen sofort erhalten würde, wenn die beim Frischen und Puddeln herrschende Temperatur hinreichend wäre, beide zu schmelzen. Heinr. Bessemer hat dies auszuführen gesucht, und ist so der Begründer einer Methode geworden, Stabeisen und Stahl zu gewinnen, welche grosse Aufmerksamkeit erregt hat, und nach ihm die Bessemermethode (das Bessemern) genannt wird.

Nachdem der Erfinder seine Ideen zuerst in der britischen Versammlung der Naturforscher im Jahre 1856 entwickelt hatte, suchte er flüssiges Roheisen in eine Art Sefströmschen Gebläseofens einfliessen und gleichzeitig vielfach Luft hindurchblasen zu lassen. Das Eisen gerieth in eine kochende Bewegung, nahm eine sehr hohe Temperatur an, bildete Schlacken und ging durch den Zustand des Stahls in den des Stabeisens über.

Nach vielen misslungenen Versuchen gewann Bessemer die Ueberzeugung, dass sein Verfahren sich nur auf gutes reines, schwefel- und phosphorfreies Roheisen anwenden lasse. Ferner scheint es, als ob bis jetzt die Darstellung von Stahl ausschliesslich vortheilhaft sei, nicht aber die von Stabeisen, und so ist Bessemer's Methode seit 1860 in Sheffield und in Schweden zur Fabrikation von Gussstahl (Bessemerstahl) eingeführt. Wir geben hier eine Kurze Uebersicht des Prozesses nach den letzten

Mittheilungen von Tunner*) und Wedding**), und verweisen auf die unten angeführte Literatur.

Graues Koaksroheisen wird in einem Flammofen eingeschmolzen und flüssig in ein birn- oder retortenartiges Gefäss geleitet, welches aus Eisen besteht, innen mit feuerfestem Thon bekleidet und um eine horizontale Axe drehbar ist. Auf der einen Seite ist diese Axe hohl, und führt den Wind hinzu, der innerhalb der Retorte aus 36 bis 48 Düsenöffnungen von $\frac{3}{8}$" Weite mit einer Pressung von 15—18 ℔ ausströmt. Unmittelbar nach dem Einfliessen des Roheisens wird die Retorte um ihre Axe gedreht, wodurch die Düsenöffnungen unter die Oberfläche des flüssigen Eisens gelangen, und indem zugleich der Wind hindurch gepresst wird, erlangt man unter fortdauernder Drehung des Apparats innerhalb 17—23 Minuten die Verwandlung des Roheisens in Stahl. Während dieser Zeit schlägt eine Flamme aus der Retorte (von verbrennendem Kohlenoxydgas herrührend), deren Färbung den Verlauf der Arbeit angiebt. Alsdann fügt man dem Inhalt 5—10 pCt. deutsches Spiegeleisen hinzu, vielleicht nur, um einen vorhandenen Ueberschuss von oxydirtem Eisen zu beseitigen, und lässt den Inhalt durch passende Neigung des Retortenhalses in Formen fliessen. Das Produkt wird entweder direkt verarbeitet (unter Walzen zu Schienen) oder in Gussstahltiegeln umgeschmolzen.

Sehr viel zur Verbesserung dieses Verfahrens haben die Versuche in Schweden beigetragen, insbesondere von D. Elfstrand zu Edsken; es sollen jetzt neun schwedische Werke nach Bessemer's Methode arbeiten, sich aber statt der drehbaren Retorten besonderer Schachtöfen mit horizontalen Düsenreihen am Boden bedienen.

Polytechn. Centralblatt 1856. Nr. 21. u. 23.; Berg- u. Hütt. Ztg. 1856. Nr. 43. u. 50.; 1857. Nr. 2.; 1859. Nr. 27. Bessemer: Pol. Centr. 1860. Nr. 3. Gruner: Berg- u. Hütt. Ztg. 1861. Nr. 52.; Pol. Centr. 1861. Nr. 23. Tunner: Oestr. Zeitschrift f. Bergw. 1859. Nr. 13.; ferner Pol. Centr. 1861. Nr. 2. und a. a. O. La Salle, Studien über d. Bessemerprozess: Berg- u. Hütt. Ztg. 1862. Nr. 68. u. 80.

III. Cementstahl.

Schon lange wusste man, dass Gegenstände aus Stabeisen, in einer Umhüllung von Kohlen geglüht, hart und stahlartig wer-

*) Bericht über die metallurg. Produkte der Ausstellung zu London 1862. Wien 1863.

**) Ztschrft. f. d. Pr. B.- H.- u. Salinenw. Bd. X. 11.

den, ein Verfahren, welches noch jetzt zum Verstählen angewandt wird. Setzt man Eisenstäbe mit einem wesentlich aus Kohle bestehenden Cementirpulver längere Zeit einer starken Glühhitze aus, so findet man sie in Stahl verwandelt, welcher Cementstahl oder Blasenstahl heisst.

Die Oefen sind länglich viereckig, haben in einem flachen Gewölbe mehre Zugöffnungen, und werden mit Holz oder Steinkohlen oder Gas gefeuert. Zur Aufnahme der Materialien dienen Cementirkasten, deren 1 bis 3 auf dem Rost des Ofens stehen, und die aus feuerfestem Thon angefertigt werden. Ihre Dimensionen sind sehr verschieden; die Länge wechselt von 8 bis 15 Fuss, die Breite von 26 bis 36, die Tiefe von 28 bis 36 Zoll.

Das zu cementirende Eisen muss möglichst gutes, hartes und zähes sein, von reiner, rostfreier Oberfläche, die Stäbe werden $\frac{5}{4}$ bis 2 Zoll breit und höchstens $\frac{1}{2}$ Zoll dick gewählt, und nur für die Fabrikation von Gussstahl wählt man sie stärker. Ihre Länge ist etwas geringer als die der Kasten.

Das Cementirpulver besteht hauptsächlich aus Kohle, welche aber nicht staubig, sondern grob gepulvert sein muss und der man 10 pCt. Asche und 2 bis 3 pCt. Kochsalz beimengt.

Das Besetzen der Kasten geschieht, indem eine 2 Zoll dicke Schicht Cementirpulver auf den Boden ausgebreitet wird, auf welcher man die Eisenstäbe, auf die hohe Kante gestellt, so neben einander legt, dass sie unter sich $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Zoll, von den Wänden aber 1 Zoll entfernt sind. Darüber kommt eine Schicht des Pulvers von $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Zoll, dann wiederum Eisenstäbe, und so fort, bis der Kasten fast gefüllt ist, worauf man den oberen Raum entweder mit gebrauchtem Cementirpulver füllt, und einen Deckel darüber legt, oder Sand und Thon als Decke anwendet.

Nach allmäligem Anfeuern bringt man die Kasten in starkes Glühen, und setzt dies fort, bis die Eisenstäbe ihrer ganzen Masse nach in Stahl verwandelt sind, was man durch die Untersuchung von Probestangen ermittelt, die durch eigene verschliessbare Oeffnungen herausgezogen werden. Die Dauer des Brennens variirt je nach der Grösse der Kasten zwischen vier und zwölf Tagen; 40 bis 50 Ctr. Stabeisen in einem Ofen erfordern etwa eine Woche. Nach erfolgter Abkühlung findet man die Stäbe an der Oberfläche mit Blasen bedeckt (daher der Name Blasenstahl); ihr Gewicht hat um $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ pCt. zugenommen. Sie werden sortirt und entweder durch Schweissen und Ausstrecken raffinirt oder zu Gussstahl eingeschmolzen.

Ueber die berühmte Stahlfabrikation Englands, die in Yorkshire, besonders in der Umgebung von Sheffield ihren Hauptsitz hat, wurde von Le Play ein Bericht erstattet*). Das Material ist schwedisches, norwegisches und russisches Eisen, selten einheimisches, welches nur den schlechteren schwedischen Sorten gleichgestellt wird. Das theuerste ist das schwedische von den Löfsta- und Carlholm-Hütten in Upsala Län, wovon die Tonne 35 Pfund Sterling kostet. Alles zur Stahlfabrikation gebrauchte nordische Eisen ist körnig, dicht, graubläulich und glänzend; es wird fast ausschliesslich aus Magneteisen gewonnen. Der Querschnitt der Stäbe beträgt 6 bis 20 Quadratcentimeter, die Dicke 0,008 bis 0,02 M. (3½ bis 9 Linien), die Breite 0,06 bis 0,14 M. (2 Z. 3 L. bis 5 Z. 3 L.). Die Oefen hat man neuerlich so gross gebaut, dass sie 40000 Kilogramm (760 Ctr.) aufnehmen können, wiewohl 15000 bis 20000 Kil. (280 bis 380 Ctr.) das am meisten übliche und zweckmässigste Quantum zu sein scheinen. In ihnen stehen zwei parallelopipedische Kasten, durch den Feuerraum getrennt, aus feuerfesten Ziegeln oder behauenem Sandstein gebildet. Ihre Seitenwände sind 4½ bis 6 Zoll dick, ihre Länge ist bei mittlerer Produktion etwa 11 Fuss, Breite und Tiefe etwa 28 bis 36 Zoll. Man feuert mit einer Mengung von Staub- und kleinen Stückkohlen. Das Cementirpulver besteht in den meisten Fällen ausschliesslich in Kohle (von Eichenholz), welche in einem Gemenge von kleinen Stückchen (etwa $\frac{1}{10}$ Kubikzoll) und feinem Pulver angewandt wird. Die gebrauchte setzt man der frischen zu ¼ des Ganzen hinzu, für sich ist sie indessen so wenig, wie irgend ein anderes Cementirpulver zum zweiten Mal anwendbar. Die Besetzung der Kasten ist die gewöhnliche; obenauf, so dass noch ein Zoll vom Rande frei bleibt, kommt eine drei Zoll dicke Schicht des Kohlenpulvers und über diese eine etwa vier Zoll starke Lage eines Mörtels, der aus dem pulverigen Abfall der Schleifsteine besteht, in der Hitze erweicht, und die Kasten dicht verschliesst. Das Anfeuern dauert 24 Stunden, die Operation selbst bei Oefen von mittlerer Capacität etwa eine Woche. Der Stahl ist sehr spröde, auf der Oberfläche feinblasig und zeigt die Eindrücke der umgebenden Kohlenstückchen, eine Folge seines Weichwerdens in der Hitze; auf dem Querbruch finden sich Risse in der Längsrichtung der Stücke. Er wird, gewöhnlich in be-

*) Ann. des Mines. IV. Sér. T. III. p. 83. IX. 113. Auch Berg- und Hüttenm. Ztg. 1844. S. 273 ff.; 1847. S. 1 ff.

sonderen Werkstätten, in Flammöfen zum Schweissen erhitzt, und dann zwischen Walzen zerschnitten. Eine weitere Verarbeitung erfährt er, wenn besseres Material gefordert wird, durch ein- bis dreimaliges Gerben auf die allgemein übliche Art, besonders aber durch Verwandlung in Gussstahl, wovon später die Rede sein wird.

Eine besonders in theoretischer Hinsicht sehr interessante Art, Cementstahl zu bereiten, besteht darin, Stabeisen in Steinkohlengas zu glühen. Die Kohlenwasserstoffe desselben, das ölbildende und das Grubengas, werden hierdurch zersetzt, geben in der Hitze Kohle an das Eisen ab und verwandeln sich in Wasserstoffgas. Mac Intosh hat diese Methode in Glasgow zur Ausführung gebracht. Eisenstäbe werden in 4 bis 6 Fuss lange und 10 bis 11 Zoll weite gusseiserne Röhren gebracht, welche innen mit einer 2 Zoll dicken Schicht feuerfesten Thon bekleidet sind, und zwar so, dass sie durch kurze querliegende Stäbe getrennt werden. Durch Ansatzröhren lässt man das Gas einströmen und während starken Glühens jede halbe Stunde sich erneuern, indem es am entgegengesetzten Ende abgelassen wird. Probestangen dienen zur Beurtheilung des Fortschrittes der Stahlbildung. Obwohl es erwiesen ist, dass diese Methode einen guten Stahl liefert, so scheint es doch, als ob ökonomische Gründe oder der schädliche Einfluss des Schwefelwasserstoffs in nicht gereinigtem Gase ihre Ausdehnung verhindert haben. Im letzteren Fall würden die Gase von Fett oder Harz, die auch Vismara, der eigentliche Erfinder, zuerst vorschlug, passender sein.

Theorie der Cementation. Man hat lange Zeit angenommen, dass die Kohle sich mit dem Eisen im festen Zustande verbinde, dessen Masse von aussen nach innen durchdringe, dass also eine Wanderung der Kohlentheilchen stattfinde, die von den einzelnen Partikeln des Eisens aufgenommen und an die nächstliegenden wieder abgegeben würden.

Es ist wohl keine Frage, dass eine solche Ansicht im hohen Grade unwahrscheinlich ist und durch anderweitige unbezweifelte chemische Erfahrungen nicht unterstützt wird. Die Kohle ist unschmelzbar und feuerbeständig, und das Eisen so wenig wie der Stahl werden bis zum Schmelzen erhitzt.

Dagegen ist es hier, gleichwie bei der Bildung des Roheisens, im höchsten Grade wahrscheinlich, dass gasförmige Kohlenstoffverbindungen die Umwandlung des Eisens in Stahl bewirken, und zwar Kohlenwasserstoffe sowohl wie Kohlenoxydgas. Indem sie zunächst auf die Oberfläche wirken, und an diese einen

Theil Kohle abgeben, versetzen sie dieselbe in einen aufgelockerten Zustand, der ihnen allmälig ein tieferes Eindringen in die Eisenmasse erlaubt, die dadurch nach und nach in Stahl verwandelt wird. Kohlenoxydgas aber verwandelt, wie schon früher angeführt wurde, Eisen in Kohleneisen, indem es zu Kohlensäure wird, die freilich in Berührung mit glühender Kohle sogleich wieder in jenes zurückgeführt wird. Kohlenwasserstoff aber bedingt die Stahlbildung offenbar gleichfalls, wie die zuvor angegebene Methode der Cementstahlbereitung vermittelst Steinkohlengas darthut.

Der Ursprung kohlenstoffhaltiger Gase in den verschlossenen Cementirkasten erklärt sich leicht, und ihr Dasein ist sogar nothwendig, da jede Holzkohle beim Ausglühen Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff entwickelt, jenes auch auf Kosten des in der porösen Kohle und in den Zwischenräumen derselben eingeschlossenen atmosphärischen Sauerstoffs sich bilden muss. Wäre die ältere Ansicht richtig, so müsste feinster Kohlenstaub, ausgeglühter Kienruss u. dgl. zur Stahlbereitung sehr passend sein, die doch erfahrungsmässig keinen Stahl geben. Ferner begreift man, weshalb die Kohle zum Theil grobgepulvert, oder mit porösen Stoffen, wie Asche, versetzt wird, wodurch die Zwischenräume sich vergrössern. Gebrauchte Kohle ist unanwendbar, weil sie durch das lange und heftige Glühen verdichtet und ihrer flüchtigen Stoffe beraubt ist. Thierkohle, Hornabfälle, Blutlaugensalz, die bekanntlich die Stahlbildung sehr begünstigen, wirken vorzugsweise durch die bei ihrer Zersetzung sich bildenden gasförmigen Kohlenstoffverbindungen. Wenn die bekannte Erfahrung, dass Eisendraht, in flüssiges Roheisen getaucht, sich in Stahl verwandelt, dagegen angeführt wird, so sind die Umstände hier andere, da der wirksame Körper flüssig ist. Ob die Blasen des Cementstahls von den gasförmigen Produkten (Kohlensäure, Wasserstoffgas) oder von der Wirkung der reducirenden Gase auf Schlackentheilchen herrühren, ist noch nicht entschieden, doch dürfte letzteres nicht sehr wahrscheinlich sein.

Nach dem Angeführten ist die Bildung des Cementstahls ganz analog der des Roheisens, eines Körpers, der ja vom Stahl in keiner Beziehung scharf getrennt ist.

Die Erfahrung, dass Cementstahl sich bei Gegenwart von stickstoffhaltiger Kohle (Thierkohle), von Blutlaugensalz oder Cyanammonium leicht bildet, hatte Saunderson zu der Behauptung geführt, der Stahl enthalte neben dem Kohlenstoff auch Stick-

stoff. Diese Ansicht hat Frémy später auch zu der seinigen gemacht, und in einer Reihe von Abhandlungen entwickelt. Während Derselbe den Stickstoff als einen wesentlichen Bestandtheil des Stahls betrachtet, hält Caron ihn für einen zufälligen, und sucht mehre der von Frémy gemachten Angaben zu widerlegen.

Die Ansichten Frémy's lassen sich in folgenden Behauptungen kurz wiedergeben:

1. Alles Stabeisen enthält Stickstoff.
2. Jeder käufliche Stahl enthält Stickstoff.
3. Roheisen enthält weit mehr Stickstoff als der daraus dargestellte Stahl.
4. Der Stahl verliert beim Glühen in Wasserstoff seinen Stickstoff in der Form von Ammoniak, und mit demselben zugleich seine Eigenschaften.
5. Reines Eisen giebt beim Erhitzen in Leuchtgas niemals Stahl, sondern Roheisen. War es aber vorher in Ammoniak erhitzt, wobei es Stickstoff aufnimmt, so giebt es beim Glühen in Leuchtgas Stahl.

Hierauf lässt sich erwidern:

ad 1. Der Stickstoffgehalt des Stabeisens ist weder von Frémy noch von irgend Jemand nachgewiesen.

ad 2 u. 3. Nach Frémy's Angaben ist der kohlige Rückstand vom Auflösen des Stahls in Säuren stickstoffhaltig. Boussingault's und Bouis' Resultate der analytischen Bestimmung des Stickstoffs sind:

Boussingault.		Bouis.	
	Gussstahl.		
0,00045 pCt.	früher	0,00051 pCt.	
0,00007 „	später	0,00021 „	
0,00042 „	„	0,00672 „	(Wootz)
0,00057 „	„		
	Stabeisen.		
Eisendraht 0,00007 pCt.		0,00206 pCt.	
Weiches E. 0,00005 „		0,00093 „	
	Roheisen.		
	Weisses	0,00100 pCt.	
	Graues	0 „	

Hiernach wäre 1 Theil Stickstoff enthalten in

14880 Th. Wootz
200000 „ Gussstahl (im Mittel)
48544 „ als Minimum } Stabeisen
2000000 „ „ Maximum } Stabeisen
100000 „ weisses Roheisen.

Mène will aus einem und demselben grauen Roheisen 0,877 —0,554—0,682—0,785, und aus verbranntem Eisen 1,61 pCt. Stickstoff erhalten haben.

Es muss wohl Jedem überlassen bleiben, derartige Resultate zu beurtheilen, den Einfluss und die Nothwendigkeit eines Stickstoffgehalts von $\frac{1}{200000}$ im Stahl anzuerkennen; endlich die Reinheit der Reagentien und den Ausschluss des atmosphärischen Stickstoffs und Ammoniaks zu präsumiren.

ad 4. Nach Caron bleibt der Stahl beim Glühen in reinem trocknem Wasserstoff unverändert.

ad. 5. Nach Caron verwandelt sich reines, zuvor in Wasserstoff erhitztes Eisen in Grubengas allerdings in Stahl.

Wir verweisen auf das über den angeblichen Stickstoffgehalt des Roheisens S. 114 Angeführte.

Uebersichtliche Zusammenstellungen des hierher Gehörigen: Journ. für prakt. Chemie. Bd. 84. S. 82. Kopp's Jahresbericht 1861. S. 283.

IV. Stahl aus Roh- und Stabeisen.

Es lässt sich voraussehen, dass durch Zusammenschmelzen von Roheisen und Stabeisen in passendem Verhältniss Stahl erhalten werde. Karsten hat dies zuerst hervorgehoben, und demnächst sind in den Jahren 1846 und 1847 Versuche auf dem Werke von Huth zu Geitebrück bei Hagen angestellt worden*), wobei sich ergab, dass das Roheisen Spiegeleisen sein müsse, weil nur dies mit Stabeisen gut zusammenschmilzt, dass man feuerfester Tiegel und einer starken Hitze bedarf, so wie, dass man schnell ausgiesse und das Ganze möglichst gleichzeitig erstarren lasse**). Der so erhaltene Stahl wurde bei heller Glühhitze angewärmt, und zu Stäben ausgereckt.

Die Schmelzung erfolgt noch, wenn man auf 1 Th. Roheisen 12 Th. Stabeisen anwendet. Wenn man in jenem 5,6 pCt., in diesem 0,25 pCt. Kohlenstoff voraussetzt, so wird aus 1 Th. Spiegeleisen und 3 Th. Stabeisen Stahl mit 1,5—1,6 pCt. Kohlenstoff hervorgehen.

Stahl von Uchatius. Der östreichische Offizier dieses Namens hat versucht, Stahl durch Schmelzen von Roheisen, welches

*) Karsten in dessen Archiv. Bd. 25. Auch Berg- u. Hütt. Ztg. 1852. Nr. 51. u. 52.

**) Lässt man den Inhalt der Tiegel langsam abkühlen, so zerfällt er in der Glühhitze unter dem Hammer oder beim Walzen.

zuvor granulirt wird, mit Spatheisenstein und (zum Theil) mit Stabeisen in Tiegeln darzustellen, und folgende Mengenverhältnisse bezeichnet für

	harten	halbharten Stahl.	weichen
Roheisen	100	100	100
Gepulv. Spatheisenstein	25	25	25
Braunstein	1,5	1,5	1,5
Stabeisen	—	12,5	20.

Nach dem Ausgiessen, Anwärmen und Ausrecken erhält man ein hellgraues feinkörniges Produkt, welches sich nicht schwerer als anderer Gussstahl schweissen lässt.

Berg- u. Hütt. Ztg. 1856. Nr. 49. 51. Polyt. Centralbl. 1857. Nr. 1.

Nach Thum *) wendet man bestes weisses Holzkohlenroheisen und weiches Stabeisen an, welches zu Blech ausgewalzt und zerschnitten wird. Das Schmelzen erfolgt in Tiegeln aus Graphit und Thon, die 50—60 Pfund fassen, und die bedeckt in einem Flammofen vorgewärmt wurden, in besonderen Schmelzöfen bei Koaksfeuer.

Gussstahl.

Rohstahl gleichwie Cementstahl erlangen selbst durch wiederholtes Gerben keine ganz homogene Beschaffenheit, abgesehen davon, dass eine oftmalige Behandlung im Feuer, trotz grosser Vorsicht, leicht nachtheilig wirkt. Deshalb ist die Erfindung des Gussstahls, welche im Jahre 1740 von Huntsman gemacht wurde, der zu Handsworth bei Sheffield die erste Gussstahlfabrik anlegte, von hohem Werth, da sie viel leichter ein gleichartiges Produkt liefert**). Nach Le Play bestanden vor einigen Jahren in Yorkshire 51 Gussstahlfabriken, welche wöchentlich 1650 metr. Ctr. rohen Cementstahl schmolzen.

Die in England üblichen Oefen sind Tiegelöfen ohne Gebläse, die in jeder ihrer Abtheilungen zwei Tiegel aufnehmen, und im Innern aus einem sehr feuerfesten Sandstein bestehen. Solcher Oefen stehen 4 bis 10 neben einander. Die Tiegel werden aus Stourbridgethon, der mit gepulverten Tiegelscherben und Koakspulver gemengt wird, verfertigt***). Sie sind fast cylindrisch;

*) Berg- u. Hütt. Ztg. 1860. Nr. 7.

**) Der ostindische Stahl oder Wootz soll allerdings gleichfalls ein Gussstahl sein, wonach die Erfindung überhaupt viel älter wäre.

***) Le Play hat diesen Thon, der in Bezug auf Feuerfestigkeit alle anderen übertrifft, näher untersucht, und darin 46,1 Kieselsäure, 38,8 Thonerde, 12,8 Wasser und 0,15 Kohle gefunden.

grösster innerer Durchmesser 6 Zoll; Dicke der Wände am Boden 1,13 Zoll, an der Mündung 6,3 Linien; Höhe 17,5 Zoll. Sie stehen auf thönernen Untersätzen von 3,5 Zoll Höhe und werden mit Deckeln bedeckt. Die Giessformen für den Stahl bestehen aus zwei gusseisernen Hälften, die durch Ringe und Klammern befestigt werden. Man feuert mit sehr dichten harten Koaks, die in Stücke von 20 bis 70 Kubikzoll zerschlagen werden. Den Cementstahl zerschlägt man in Stücke von 2 bis $2\frac{1}{2}$ Zoll Länge, welche aufrecht in den Tiegel gestellt werden, und in kürzere, welche den Raum ausfüllen; doch geschieht dies Eintragen erst, nachdem die Tiegel bereits glühend geworden sind. Jeder Tiegel fast etwa 30 Pfund Stahl. Nach etwa vier Stunden ist er geschmolzen, worauf er sehr schnell in die erwähnten Formen gegossen wird; wegen der hohen Temperatur der Oefen schmelzen die folgenden Ladungen der entleerten Tiegel schon innerhalb drei Stunden, doch kommen sie schon nach dreimaliger Schmelzung ausser Dienst. Die Oefen selbst müssen nach fünf Tagen ausgebessert werden. Das Gewicht der Gussstücke beträgt 21 bis 28 Pfund; sie enthalten im Innern Höhlungen und werden daher mehrfach erhitzt und gestreckt, ehe sie zur Anwendung gelangen.

(Ueber Gussstahl vergl. die o. m. Abh. v. Le Play; ferner Schafhäutl in der Berg- und Hüttenm. Zeitung. 1843. S. 313.; Werlisch, über die Gussstahlbereitung zu Uslar am Solling, in den Mitth. des hannöv. Gewerbevereins, Lief. 19.; de Luynes im Bergwerksfreund. 1845. S. 209.; Ivanof ebendaselbst. S. 143; Stahlfabrikation in Russland: Erman's Archiv. Bd. 9.).

Damaststahl. Jeder Stahl, dessen polirte Oberfläche durch das Aetzen mit Säuren eigenthümliche Zeichnungen (Damascirung) liefert, führt diesen Namen. Es ist dies aber nur eine Folge ungleichförmiger Beschaffenheit der Masse, wie sie z. B. durch Zusammenschweissen von hartem und weichem Stahl selbst von Stahl und Stabeisen entsteht, und welche durch die Vereinigung der Eigenschaften für gewisse Zwecke sehr brauchbar sein kann. Da aber mancher Gussstahl, wie z. B. der Wootz, eine Damascirung liefert, die selbst durch mehrmaliges Umschmelzen nicht verloren geht, was im ersten Fall natürlich eintritt, so scheint es, dass dieser sogenannte natürliche Damast auf der Bildung und Abscheidung besonderer Verbindungen in der Stahlmasse beruht.

ZINK.

Chemisch reines Zink wird erhalten, wenn man reines Zinkoxyd mit Kohlenpulver reducirt, entweder in einer Porzellanretorte (am besten in einem Strom von trocknem und reinem Wasserstoffgas), oder in einem verschlossenen Tiegel, in dessen Boden ein Rohr eingesetzt ist, welches in den Tiegel hinaufreicht und unter dem Rost des Ofens mündet. Das Zink ist flüchtig und seine Dämpfe verdichten sich zu flüssigem Metall, welches in untergesetzten Gefässen erstarrt. Auf die letzte Art kann man auch jedes käufliche unreine Zink reinigen, obwohl Kadmium, Blei und Arsenik dadurch nicht entfernt werden. Auch indem man das unreine Metall einschmilzt, und Schwefel oder ein Gemenge von Schwefel und Talg darauf wirft, und das Ganze fleissig umrührt, erhält man ein reineres Metall, da der Schwefel, welcher unter diesen Umständen sich mit dem Zink nicht verbindet, die fremden Metalle grossentheils in Schwefelmetalle verwandelt.

Das Zink ist heteromorph; für sich kennt man es in sechsgliedrigen Krystallen; in seiner Mischung mit Kupfer (als Messing) ist es regulär, mit Antimon zweigliedrig. Es ist immer sehr deutlich krystallinisch, hat einen blättrigen Bruch, bläulichweisse Farbe, und ist ziemlich spröde. Zwischen 100° und 150° aber ist es dehnbar, und lässt sich walzen, schmieden und zu Draht ziehen, während bei 200° die Sprödigkeit wieder so zunimmt, dass es sich pulvern lässt. Es hat ein spec. Gewicht von 6,915 (Karsten), 7,149 bei 15° (Mathiessen), während das unreine käufliche nur 6,86 wiegt. Gewalztes Zink ist dichter, zeigt ein spec. Gewicht von 7,2. Das Zink erleidet eine starke Ausdehnung in der Wärme, indem von 0° bis 100° seine Länge um 0,003 oder etwa $\frac{1}{333}$ zunimmt.

Nach Menzel ist das Zink nur dann bei gewöhnlicher Temperatur spröde, wenn es über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt wurde. Auch Bolley behauptet dies und fand, dass das bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzene Zink körnig im Bruch und viel geschmeidiger ist. Zugleich hat es in diesem Fall ein höheres spec. Gewicht.

Diese Versuche wurden in des Verfassers Laboratorio wiederholt, und so ergab sich das spec. Gew.:

	A. In niedriger T. geschmolzen		B. In der Glühhitze geschmolzen	
	Bolley.	R.	Bolley.	R.
a. Langsam abgekühlt	7,145	7,128	7,120	7,101
b. Rasch abgekühlt	7,158	7,147	7,109	7,037

Bolley fand ferner, dass das körnige Zink (A) sich in verdünnter Schwefelsäure viel schwerer auflöst als das blättrige (B)*). Bei den von mir veranlassten Versuchen löste die Säure in gleicher Zeit von 100 Th. Zink:

A. a.	74,1 Th.	A. b.	0,9 Th.
B. a.	69,4 „	B. b.	9,5 „ **)

auf, woraus zu folgen scheint, dass nicht die Schmelzhitze, sondern die Art der Abkühlung den Unterschied bedinge, und das rasch erkaltete Zink viel langsamer auflöslich sei.

Es gehört zu den leichtflüssigen Metallen, denn es schmilzt noch vor dem Glühen bei 374° (nach Guyton-Morveau) oder 412° (nach Daniell) oder 433—434° (nach Person). Geschmolzenes Zink zieht sich beim Erkalten stark zusammen. In stärkerer Hitze ist es flüchtig, und kann aus verschlossenen Gefässen destillirt werden. An der Luft, z. B. in einem offenen Tiegel bis 500° erhitzt, verbrennt es mit stark leuchtender Flamme zu Zinkoxyd.

In trockner reiner Luft bleibt es unverändert. In feuchter Luft überzieht es sich mit einem weissen krystallinischen Zinkoxydhydrat, und bei Gegenwart von Kohlensäure ist darin auch kohlensaures Zinkoxyd enthalten. Nach dem Trocknen erscheint ein solcher Ueberzug hellgrau; er dringt nie tief ein, und schützt das Metall vor weiterem Angriff, daher es den Einflüssen der Witterung bei weitem besser als Eisen widersteht.

In der Glühhitze oder bei Gegenwart einer Säure zersetzt es das Wasser. Es löst sich in den Mineralsäuren leicht auf.

Das Aequivalent des Zinks ist = 32,5 und wird mit Zn bezeichnet.

Das Zink verbindet sich mit dem Sauerstoff in drei Verhältnissen zu einem Suboxyd, Oxyd und Superoxyd.

Zinkoxyd, aus 1 At. Metall und 1 At. Sauerstoff bestehend, $\dot{Zn}$, 19,75 pCt. des letzteren enthaltend, kommt im Mineralreiche als Rothzinkerz vor. Man erhält es theils durch Verbrennen

---

*) S. auch Begemann in den Mitth. des Hannöv. Gew.-V. 1856.

**) Eine zweite Versuchsreihe ergab die Zahlen 55—69 und 1,1—12,4.

von Zink in einem offenen schief gestellten Tiegel, indem man das entstandene Oxyd von Zeit zu Zeit fortnimmt, und es zur Entfernung beigemengten Metalls schlämmt, theils durch Fällung einer reinen Zinkauflösung in der Hitze mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron, Auswaschen, Trocknen und Glühen des Niederschlages. Das auf trocknem Wege bereitete ist dichter, und bei Anwendung eines nicht reinen Metalls gleichfalls nicht rein. Es wird in neuerer Zeit im Grossen dargestellt, und als Zinkweiss in den Handel gebracht, um als Anstrichfarbe das Bleiweiss zu ersetzen. Zinkoxyd bildet den Hauptbestandtheil aller zinkischen Ofenbrüche. Diese sind krystallisirt, in Form sechsseitiger Prismen, gewöhnlich mit gerader Endfläche. Die von Koch, G. Rose und Descloizeaux beobachteten Formen beweisen, dass das Zinkoxyd sechsgliedrig und isomorph mit den Sesquioxyden ist. Jene Ofenbrüche sind oft sehr rein. So enthielt ein solcher von der Lydogniahütte nach meinen Versuchen nur 0,42 pCt. Schwefelzink, und hatte ein spec. Gew. = 5,64, ein anderer aus der Gegend von Aachen wog 5,676, und war, gleich dem von der Asbacher Hütte, ganz reines Oxyd *).

Das spec. Gew. des reinsten Zinkoxyds ist nach Karsten = 5,7344.

Das Zinkoxyd ist im krystallisirten Zustande (als Rothzinkerz) roth, auch gelb oder grünlich gefärbt, als Pulver gelblichweiss, welches aber in der Hitze vorübergehend dunkelgefärbt erscheint, wobei es mit grünlichem Lichte leuchtet.

Es ist in mässiger Hitze unschmelzbar und feuerbeständig; erst in heftiger Weissglühhitze ist es, vielleicht unter dem Einfluss reducirender Ofengase, ein wenig flüchtig **). Seine Bildung als Sublimat (als Ofenbruch, Gichtschwamm) beruht wohl grösstentheils auf der Verflüchtigung des Metalls und dessen nachheriger Oxydation.

Das Verhalten des Zinkoxyds gegen Kohle und Kohlenoxyd, und das des Zinks gegen Kohlensäure ist neuerlich von R. Smith untersucht worden ***). Kohlensäure oxydirt in der Glühhitze (in Glasgefässen), das Zink unter Bildung von Kohlenoxyd. Zinkoxyd wird durch letzteres in starker Glühhitze reducirt (nicht

*) S. meine Abhandl. über das angebliche Oxysulfuret des Zinks in Pogg. Ann. Bd. 64. S. 185.

**) Percy. I. 488.

***) A. a. O. 490.

in Glasgefässen, wie Stammer fand). Auch Kohle allein reducirt das Zinkoxyd, wiewohl bei dem Reductionsprozess im Grossen dem Kohlenoxyd die Hauptwirkung zuzuschreiben ist.

Eigenthümlich ist die Wirkung des Wasserstoffs auf Zinkoxyd in der Hitze. In Glasgefässen erfolgt bei mässiger Hitze keine Reduktion. In stärkerer Hitze dagegen wird metallisches Zink gebildet, von dem ein Theil den entstandenen Wasserdampf zersetzt und sich dadurch wieder in Oxyd verwandelt*).

Mit dem Wasser bildet es ein schleimiges Hydrat, welches durch Fällung von Zinksalzen durch Alkalien entsteht, unter Umständen krystallisiren soll, und 1 At. Wasser enthält. Zinkoxyd ist eine der stärkeren Basen unter den Metalloxyden, und bildet mit den Säuren eine Reihe von Salzen.

Schwefelzink. Man kennt nur die dem Oxyde entsprechende Verbindung, aus 1 At. Zink und 1 At. Metall bestehend, ZnS oder $\acute{Z}n$ = 67 Zink und 33 Schwefel, welche, gewöhnlich Schwefeleisen enthaltend, in der Natur als Blende (Zinkblende) vorkommt, und als solche in Formen des regulären Systems (Granatoedern u. s. w.) krystallisirt. Ferner ist es ein Bestandtheil der Fahlerze und einiger anderen Mineralien. Es bildet sich zuweilen aus Grubenwässern, die schwefelsaures Zinkoxyd enthalten, durch die reducirende Wirkung faulenden Holzes, und setzt sich auf diesem ab. Auf analoge Art haben sich unstreitig die Zinkblendekrystalle gebildet, welche man in Muschelschalen fand. Künstlich kann man Schwefelzink nur schwer direkt erhalten, leicht aber, wenn man Zink mit Schwefelquecksilber oder Schwefelkalium, oder wenn man Zinkoxyd mit Schwefel erhitzt, oder endlich schwefelsaures Zinkoxyd durch Kohle reducirt. Auf nassem Wege entsteht es bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalien auf Zinksalze.

Es ist im reinsten Zustande weiss, hat ein spec. Gew. = 3,923, sintert in der Weissglühhitze zusammen, wobei sich ein kleiner Theil verflüchtigt, und ist eine starke Basis.

Schwefelzink bildet gewisse Ofenbrüche der Bleischmelzprozesse, kommt auch in Kupferschmelzöfen vor, oft von dem Ansehen der Blende, zuweilen durch Kohle schwarz gefärbt. Ein solcher Ofenbruch von der Muldener Hütte bei Freiberg von der

*) Deville in den Ann. Chim. Phys. III. S. XLIII. 479. und Dick in Percy. I. 491.

Rohkarbeit, gelb, parallelfaserig, von starkem Glanz, dessen spec. Gew. = 4,02 ist, besteht nach meinen Versuchen aus:

Zink	65,75
Schwefel	33,13
Kieselsäure	1,40
	100,28

Andere Proben enthielten 34,28 pCt. Schwefel. Ausgebildete Krystalle haben oft durch unsymmetrische Ausbildung der Flächen die Form sechsseitiger Prismen. Kersten hielt sie irrthümlich für ein Oxysulfuret, d. h. eine Verbindung von Schwefelzink und Zinkoxyd.

Schwefelzink macht einen Bestandtheil mancher Hüttenprodukte, z. B. vieler Kupfer- und Bleisteine, aus.

Wird Zinkblende geröstet, so erfolgt die vollständige Oxydation schwieriger als bei vielen anderen Schwefelmetallen.

Wir haben ihr Verhalten nach Plattner bereits S. 26 besprochen, und werden bei der Zinkgewinnung aus Blende darauf zurückkommen.

Auch Kohle zerlegt das Schwefelzink in starker Glühhitze, so dass man es in Kohlentiegeln vollständig verflüchtigen kann. Eisen zersetzt es gleichfalls, wobei zinkfreies Schwefeleisen zurückbleibt.

Unter den Salzen wird nur das schwefelsaure Zinkoxyd, $Zn\ddot{S}$, der Zinkvitriol oder weisse Vitriol im Grossen dargestellt. Will man dies Salz im reinsten Zustande darstellen, so löst man käufliches Zink in verdünnter Schwefelsäure mit der Vorsicht auf, dass ein Theil des Metalls unaufgelöst bleibt. Die Flüssigkeit vermischt man mit ein wenig unterchlorigsaurem und kohlensaurem Natron, filtrirt sie, und dampft zur Krystallisation ab. Das Salz bildet gewöhnlich zweigliedrige, denen des Bittersalzes vollkommen gleiche Krystalle, welche 7 At. Wasser enthalten, sich in Wasser leicht lösen, bei 100° 6 At., und bei 250° sämmtliches Wasser verlieren.

Im Grossen röstet man Blende in Haufen (auch wohl in Schacht- oder Flammöfen), wirft das geröstete Erz in mit Wasser gefüllte Kasten, concentrirt die Lauge nach dem Klären und Ablassen in andere Kasten durch eine neue Portion Erz, dampft sie alsdann in bleiernen Pfannen ab, und lässt das Salz in hölzernen Gefässen krystallisiren. Man schmilzt es sodann in seinem Krystallwasser, schäumt die Masse ab, und lässt sie in Mulden erstarren.

Dieser so dargestellte Zinkvitriol, welcher zur Firnissbereitung und als Arzneimittel benutzt wird, enthält fast immer Kupfer, Eisen und Magnesia in Form der mit dem Zinksalze isomorphen schwefelsauren Verbindungen.

Wenn schwefelsaures Zinkoxyd mit Kohle geglüht wird, so ist das Resultat je nach der Temperatur verschieden. Bei Rothglühhitze entwickelt sich ein Gemenge von 2 Vol. schwefliger und 1 Vol. Kohlensäure, und es bleibt Zinkoxyd gemengt mit Kohle. Wird dies dann stärker geglüht, so bildet sich metallisches Zink. Erhitzt man aber schwefelsaures Zinkoxyd mit Kohlenpulver rasch zum Weissglühen, so entwickelt sich Kohlenoxydgas, mit wenig Kohlensäure und schwefliger Säure gemengt, und als Rückstand bleibt Schwefelzink.

Einfluss fremder Stoffe auf die Beschaffenheit des Zinks.

Wie schon bemerkt, ist das käufliche Zink niemals rein. Die Stoffe, welche darin vorkommen, sind: Eisen, Blei, Zinn, Arsenik, Schwefel und Kohle. Legt man auf geschmolzenes festes Chlorsilber ein Stück Zink, und übergiesst das Ganze mit Wasser, so löst sich das Metall allmälig auf, und es scheiden sich die beigemengten Stoffe in Form einer schwarzen kohligen Masse ab.

Jacquelin fand in dem Rückstande vom Auflösen des Zinks in verdünnter Schwefelsäure 0,142 Eisen, 0,429 Blei und 0,0036 Kohle. Barruel erhielt durch Schmelzen solcher Rückstände im Kohlentiegel ein grauweisses, aus 58,6 Zinn, 34,5 Blei und 5,5 Schwefel bestehendes Gemisch.

Berthier hat einige Sorten käuflichen Zinks untersucht. Dieselben enthielten:

	Iserlohn.	Schlesien.	China.
Eisen	0,35	0,28	1,50
Blei	0,30	0,47	0,80
Kohle	—	0,04	Spur

Am reinsten fand er das belgische Zink von Lüttich, dessen beste Sorten nur Spuren von Eisen und Blei enthalten.

Auch Wittstein fand im Zink Spuren bis 0,17 pCt. Eisen, 0,27—3,33 Blei, 0,16—0,30 Kadmium.

Karsten hat den Einfluss untersucht, welchen fremde Beimischungen auf die Festigkeit des Zinks haben*).

Das schlesische Zink, welches zu diesen Versuchen diente,

*) Karsten's Archiv. Bd. 16. Heft 2.

enthielt weder Kohle, noch Schwefel, Arsenik, Zinn, Wismuth, Antimon, Kupfer oder Silber.

Das Maximum des Eisengehalts war 0,24 pCt. Ein solches Zink ist sehr hart und bekommt unter den Walzen leicht Risse.

Von Kadmium enthält das raffinirte schlesische Zink jetzt nur noch Spuren, da man bei der Destillation der Zinkerze dies flüchtigere Metall besonders auffängt.

Blei fand sich von 0,3 bis zu 2 pCt., und darüber. Es macht das Zink weicher, vermindert aber zugleich seine Festigkeit.

Karsten zieht aus seinen Untersuchungen den Schluss, dass das Blei vor Allem einen schädlichen Einfluss auf die Festigkeit des Zinks habe, das Eisen aber nicht, und sehr mürbes und brüchiges Zink oft nur Spuren von Eisen enthält.

Später haben Eliot und Storer die Verunreinigungen des Zinks näher untersucht*).

Der Gehalt an Eisen wurde = 0,05 bis 0,07 pCt. (gewalztes Blech aus schlesischem Zink) und zu 0,21 pCt. (Zink aus New Jersey) gefunden (Percy fand sogar 1,4 pCt. in einem englischen Zink, welches sich nicht walzen liess). Blei scheint niemals zu fehlen, denn E. und St. fanden im Zink von

Schlesien	1,297 — 1,460 pCt.
Vieille Montagne	0,292 — 0,494 "
New Jersey	0,097 "
England (aus Blende)	0,823 — 1,661 "

Letztere Zahl war das Maximum, wogegen Pennsylvanisches Zink (aus Kieselzinkerz) sich bleifrei erwies.

Indem wir das Verhalten des Bleis und Zinks beim Zusammenschmelzen erst bei der Zerlegung des silberhaltigen Bleis durch Zink nach Parkes (s. Silber) erörtern werden, mag vorläufig bemerkt werden, dass sich beide Metalle nicht in jedem Verhältniss legiren, sondern Anlass zur Entstehung zweier getrennter Legirungen geben, von welchen die untere ein zinkhaltiges Blei mit 1,6 pCt. Zink, die obere ein bleihaltiges Zink mit 1,2 pCt. Blei ist. Wie man sieht, überschreitet der Bleigehalt des käuflichen Zinks bisweilen diese Grenze.

Karsten glaubte, dass nicht sowohl die absolute Grösse des Bleigehalts das Verhalten des Zinks beim Verarbeiten bestimme, sondern vielmehr die Art, wie dieses Metall im Zink enthalten sei, indem er annahm, dass bei raschem Erkalten das Blei in

*) Journ. f. pr. Chem. Bd. 82. S. 242. (Berg- u. Hütt. Ztg. 1861. Nr. 21. 23.)

der ganzen Menge des Zinks gleichmässig vertheilt (aufgelöst) sei, bei langsamer Abkühlung aber sich eine Bleizinklegirung an einzelnen Punkten der Zinkmasse ausscheide. Im ersten Fall sei das Metall hart, im letzten weich. Dieser Gegenstand ist noch näher zu untersuchen, und dabei auf die Unterschiede in der Geschmeidigkeit des Zinks Rücksicht zu nehmen, welche ein gelindes oder starkes Schmelzen, ein langsames oder rasches Abkühlen überhaupt hervorbringen.

Beim Einschmelzen von bleihaltigem Zink im Flammofen sondert sich das Blei in der Vertiefung des Heerdes grossentheils ab.

Kupfer und Zinn fanden E. und St. nur im Zink von New Jersey. Arsenik fehlt meistens, kommt jedoch zuweilen in den verschiedensten Sorten, niemals aber in der von Schäuffele angegebenen Menge (0,0005 bis 0,0019 pCt.) vor. Es bleibt beim Auflösen des Metalls in verdünnter Schwefelsäure im Rückstande. Endlich ist Schwefel in kleiner Menge in allen Zinksorten nach E. und St. enthalten.

Zinkerze.

Unter den zinkhaltigen Mineralien sind nur wenige als Zinkerze anzusehen, nämlich das Carbonat und das Silikat, beide allgemein mit dem Namen Galmei bezeichnet, und das Schwefelzink.

1. Zinkspath, oder das einfach kohlensaure Zinkoxyd, $\dot{Z}n\ddot{C}$, auch edler Galmei genannt, zuweilen krystallisirt in Rhomboedern (isomorph mit Kalk-, Talk-, Bitter-, Mangan- und Eisenspath), faserig, erdig, weiss, gelb, braun oder schwarz, wenn er mit Eisenoxyd oder Braunstein gemengt ist. Bei Aachen findet man ihn in grünen Krystallen, in denen ein Theil Zinkoxyd durch Eisen- oder Manganoxydul ersetzt ist. Der Zinkspath kommt, gemengt mit Thon, und begleitet von Bleiglanz, Brauneisenstein und Braunstein, nesterweise im Muschelkalk und im Jura vor. Er enthält im reinen Zustande 52 pCt. Zink. Zinkblüthe, wasserhaltiges drittel kohlensaures Zinkoxyd, $\dot{Z}n^3\ddot{C} + 2aq.$, an manchen Orten (Spanien) häufig, 60,4 pCt. Zink enthaltend, dient jetzt gleichfalls zur Zinkgewinnung.

2. Kieselzinkerz, wasserhaltiges halb kieselsaures Zinkoxyd (Singulosilikat), $\dot{Z}n^2\dddot{S}i + aq.$, auch Galmei genannt, krystallisirt im zweigliedrigen System, und findet sich in krystallinischer und derber Gestalt, meist als Begleiter des Zinkspaths.

Es enthält 53,8 pCt. Zink. Willemit ist das wasserfreie halb kieselsaure Zinkoxyd, $\dot{Z}n^{2}\dddot{S}i$, welches hie und da das Kieselzinkerz begleitet. Den Namen Troostit führt eine solche Manganoxydul enthaltende Verbindung.

3. Zinkblende oder Blende, Schwefelzink, $\acute{Z}n$, im regulären System krystallisirend, auf Gängen der Uebergangsbildung, auf Lagern in jüngeren Schichten, enthält immer etwas Schwefeleisen, besonders bei dunklerer Färbung (schwarze Blende), auch Schwefelkadmium (strahlige Blende von Przibram). Zinkgehalt der reinen Verbindung = 67 pCt.

Ausserdem kommt das Zink vor als Rothzinkerz (natürliches Zinkoxyd); im Gahnit, als $\dot{Z}n\ddot{A}l$; ferner in den Fahlerzen, dem Zinnkies als Schwefelmetall; im Aurichalcit und Buratit als Carbonat; im Zinkarseniat als $\dot{Z}n^{3}\ddot{A}s$, und im natürlichen Zinkvitriol als sekundäre Bildung.

Verschmelzen der Zinkerze und Gewinnung des Zinks.

I. Aus Galmei.

Bei weitem der grösste Theil des Zinks wird aus Galmei gewonnen, d. h. aus Zinkspath, der aber oft mit Kieselzinkerz gemengt ist, was indessen seinen Werth vermindert.

Brennen des Galmeis. Der rohe Galmei, welcher durch die angeführten Beimengungen gewöhnlich gefärbt ist, und als weisser, gelber, rother unterschieden wird, muss gebrannt (calcinirt) werden, um Kohlensäure und Wasser zu entfernen, und ihn mürbe zu machen. Dies geschieht in einem Flammofen, auf dessen Heerd er durch eine Oeffnung im Gewölbe gebracht wird. Die Masse wendet man von Zeit zu Zeit, und zieht sie nach 5 bis 6 Stunden heraus. In Oberschlesien brennt man in solchen mit Steinkohlen gefeuerten oder durch die aus den Destillationsöfen entweichende Wärme erhitzten Oefen 30 Ctr. Galmei auf einmal. Der gebrannte Galmei sieht in der Regel roth aus, weil sich Eisenoxydul und Oxydhydrat in Oxyd verwandelt haben, und wiegt etwa um $\frac{1}{3}$ weniger als vorher. Auch Schachtöfen, die wie Kalkbrennöfen construirt sind, in denen aber das Erz nicht mit dem Brennmaterial gemengt werden darf, hat man benutzt. Selbst in Haufen kann man Stückgalmei brennen. Für Galmeischlich dienen natürlich Flammöfen ausschliesslich*).

*) S. Plattner, metallurg. Röstprozesse. S. 231.

Sehr zweckmässig ist es, den Galmei vor dem Brennen längere Zeit an der Luft liegen (abliegen) zu lassen; die anhängende Gebirgsart zerfällt dann und trennt sich leicht von dem Erz.

Destillation des Galmeis. Die Darstellung des Zinks beruht darauf, dass der gebrannte, wesentlich aus Zinkoxyd bestehende Galmei in verschlossenen Gefässen mit Kohle geglüht, und das reducirte Metall, welches sich dabei in Dampf verwandelt, in Vorlagen gesammelt wird. Dieser Prozess ist also eine Destillation.

Die zur Reduktion erforderliche Temperatur ist etwa die Schmelzhitze des Roheisens, welche die Destillationsgefässe daher ertragen müssen. Erfahrungsmässig erfolgt sie viel leichter, wenn Erz und Kohle als grobes Pulver oder in ganz kleinen Stücken, als wenn sie in Form feinen Pulvers angewandt werden, was ohne Zweifel darin seinen Grund hat, dass auch hier weniger die Kohle als vielmehr kohlenhaltige Gase (Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff) die Reduktion bewirken.

Ein sehr unreiner Galmei giebt nicht blos geringere Ausbeute, sondern erschwert überhaupt die Arbeit, besonders wenn die Rückstände aus einer zähen Schlacke bestehen, welche viel Zink einschliesst.

Eine sehr gewöhnliche Beimengung ist das Kieselzinkerz, dessen Reduktion weit schwieriger erfolgt. Nach Percy*) wird das feingepulverte Erz durch Kohle in der Weissglühhitze allerdings vollständig zersetzt und alles Zink verflüchtigt, es mag mit Kohle gemengt sein oder nur im Kohlentiegel geglüht werden. Wendet man es aber im letzten Fall in Form kleiner Stücke an, so ist die Zersetzung unvollständig (in einem Versuche blieb $\frac{1}{3}$ zurück). Setzt man dem Erz eine genügende Menge Kalk hinzu, so geht die Reduktion durch Kohle jedenfalls leichter und vollständig von statten.

Diese Versuche gewähren noch keinen vollständigen Aufschluss über das Verhalten des Kieselzinkerzes bei der Destillation des Zinks, obwohl bei hinreichendem Kalkgehalt der Beschickung jedenfalls ein Theil des Zinks reducirt wird. Ein Zuschlag von Kalk hat leicht ein Schmelzen der Schlacken zur Folge, wobei die Destillationsgefässe in Gefahr kommen.

Die Form der Destillationsgefässe ist in den verschiedenen Gegenden nicht gleich. Bald sind es eine Art Retorten, Muffeln

---

*) Metallurgie. I. 492.

genannt, wie z. B. in Schlesien; bald horizontale oder senkrechte Röhren, wie in Belgien, Kärnthen; bald Tiegel, wie in England.

A. Destillation der Zinkerze in Muffeln.
(Schlesische Methode.)

Der in Schlesien benutzte Zinkofen ist im Allgemeinen einem Glasofen ähnlich. Man baut fast immer ihrer zwei aneinander. Er ist mit einem Rost versehen, und aus feuerfesten Ziegeln aufgeführt; das flache Gewölbe wird zum Theil von Pfeilern getragen; die Muffeln stehen in zwei Reihen auf beiden Seiten, und die Flamme schlägt, nachdem sie jene umspült hat, durch Oeffnungen im Gewölbe. Die Heizung geschieht mit Steinkohlen. Die Muffeln verfertigt man über Chablonen aus einer Mischung von feuerfestem Thon und gebrannten Muffelscherben; sie sind bis 1½ Fuss hoch und 3 Fuss lang, und bestehen aus einem unten flachen oben gewölbten Kasten, dessen Vorderwand oben und unten eine Oeffnung hat. An die obere wird die Vorlage angefügt, nämlich zunächst der horizontale Hals, der Kopf, und das rechtwinklich abwärts angesetzte Unterstück, aus dessen Mündung das condensirte flüssige Zink heraustropft. In der Vorderseite des Kopfes ist eine mit einer Thonplatte verschliessbare Oeffnung befindlich zum Eintragen der Beschickung. Eine ähnliche ist, wie gesagt, unten in der Vorderwand der Muffel, um die Rückstände nach der Destillation auszuziehen. Diese Muffeln werden lufttrocken in einem besondern Ofen oder an einer besondern Stelle des Zinkofens gebrannt, glühend an ihren Platz gebracht, und dann erst gefüllt. Jeder Ofen enthält 10 derselben, nämlich 5 auf jeder Seite.

Die Beschickung besteht aus gleichen Volumen gebrannten Galmeis und halbverkohlter Steinkohlen, welche als kleine Stücke durch den Rost der Oefen fallen, und Cinder genannt werden. Auch der Galmei wird in Gestalt kleiner, erbsengrosser Stücke angewandt. Nachdem diese Mischung in die Muffeln, deren jede etwa 60 ℔ Galmei erhält*), gebracht und die Oeffnungen fest verschlossen sind, beginnt einige Stunden später die Destillation des Zinks; das Metall tropft aus den vertikalen Röhren der Vorlagen durch besondere Tropflöcher in gusseiserne Kasten, und erstarrt in denselben. Ein kleiner Theil der Zinkdämpfe, 2 bis 4 pCt. des Metalls betragend, oxydirt sich durch den Zutritt der Luft

*) Auf 10 Muffeln rechnet man 6 bis 7 Ctr. Galmei.

und setzt sich an den Vorlagen und am Ofen als Zinkoxyd ab, welches bei den folgenden Destillationen wieder benutzt wird.

Da die schlesischen Zinkerze Kadmium enthalten, ein Metall, welches dem Zink sehr ähnlich, aber noch flüchtiger ist, so sammelt man jetzt die zuerst übergehenden Portionen für sich, und stellt es aus diesen dar. Deswegen enthält das schlesische Zink jetzt nur noch sehr wenig Kadmium.

Nach 24 Stunden ist die Destillation beendigt. Man trägt dann sogleich eine neue Beschickung ein, zieht aber die Rückstände erst nach dreimaliger Destillation aus den Muffeln. Die Ausbeute an Metall variirt natürlich nach der Reinheit des Galmeis, doch rechnet man für den gebrannten wenigstens 40 pCt., d. h. ein Ofen producirt wöchentlich mindestens 17 Ctr., zuweilen wohl auch mehr als 22 Ctr. Für 1 Ctr. Zink verbraucht man etwa 28 Kubikfuss Steinkohlen.

Die Rückstände bestehen nach Karsten aus Kieselsäure (60 pCt.), Thonerde (10—12), Eisen- und Manganoxydul (18—20) und Zinkoxyd (etwa 5 pCt.). Berthier fand sie bei Anwendung thönerner Röhren zur Destillation folgendermaassen zusammengesetzt:

	von Lüttich.	von Iserlohn.
Silikat von Zink . .	57,5	—
Sand und Thon . .	19,0	43,4
Zink und Zinkoxyd .	8,6	51,2
Eisen und Eisenoxyd	10,0	2,6
Blei	Spur	2,0
Manganoxyd . . .	—	0,4
Kohle	4,9	—
	100.	99,6

B. Destillation in Röhren.
(Belgische Methode.)

In der Gegend von Aachen (Altenberg) und von Lüttich bedient man sich hinten geschlossener Röhren, welche aus Thon (von Ardennes) und gemahlenen Scherben angefertigt, in geheizten Räumen wochenlang ausgetrocknet und mit schwacher Neigung zu je 50—80 in einen Ofen eingesetzt werden, so dass die Flamme sie von allen Seiten umgiebt. Zur Feuerung dienen magere Steinkohlen. Die zu verhüttenden Erze bestehen aus Galmei und Zinkblüthe, so wie aus Willemit, der wegen seiner Härte unter Walzen gemahlen wird. Das gebrannte und gemahlene Erz wird mit der Hälfte Cinder und Kohlenklein vermengt, und befeuchtet in die

Röhren eingedrückt, welche mit einem horizontalen thönernen Vorstoss versehen werden. Sobald die anfangende Destillation sich durch eine Zinkflamme an der Oeffnung des letztern zu erkennen giebt, wird eine Vorlage von Eisenblech oder Gusseisen aufgeschoben, in welcher sich das Zink sammelt, und welche während der Destillation einmal entleert wird.

Ein Theil der Zinkdämpfe verbrennt an der Luft zu Oxyd, und dies hüllt viel feinzertheiltes Metall ein, wodurch der Zinkrauch (Zinkasche) entsteht. Derselbe wird in neuerer Zeit dadurch zu Gute gemacht, dass man ihn in vertikal stehenden Röhren erhitzt, und dann durch Thonstempel, welche mittelst eiserner Stangen bewegt werden, zusammendrückt. Durch seitlich angebrachte Oeffnungen fliesst das in eine Masse vereinigte Zink aus.

In Kärnthen und im Banat destillirt man das Zink aus senkrecht stehenden Röhren, die oben mit einer Thonplatte ganz, unten mit einer Kohle theilweise verschlossen sind.

C. Destillation in Tiegeln.
(Englische Methode.)

In England (bei Bristol, Birmingham, Sheffield, Wales) gewinnt man Zink durch eine absteigende Destillation in Tiegeln auf eine ähnliche Art, wie sie oben bei der Darstellung und Reinigung des Zinks angeführt wurde. In einem überwölbten Ofen stehen auf Oeffnungen in der Heerdsohle 6 bis 8 Tiegel (Häfen) von 4½ Fuss Höhe, unten 14, oben 26 Zoll Durchmesser, mit Deckeln und im Boden mit einem Loch versehen. Letzteres wird zunächst mit einem hölzernen Pflock oder einem Stück Koak verschlossen, die Beschickung durch eine Oeffnung im Deckel eingetragen und diese erst nach zweistündigem Erhitzen, wenn eine blaue Flamme erscheint, mit einer Thonplatte verschlossen. Dann schiebt man von unten ein Eisenblechrohr in die Bodenöffnung, stellt in einigem Abstand von jenem ein Gefäss mit Wasser darunter und lässt das herabtröpfelnde Zink sich in diesem ansammeln. Das Erz ist hier jedoch zum Theil nur geröstete Blende.

II. Aus Blende.

Man hat vielfache Versuche angestellt, die an einigen Orten so häufige Zinkblende auf Zink zu verarbeiten, aber man hat (vielleicht einige geheimgehaltene Methoden abgerechnet) bisher niemals ihren ganzen Metallgehalt gewinnen können. Die Ursache liegt in der Schwierigkeit, das natürliche Schwefelzink so zu rö-

sten, dass nur Zinkoxyd entsteht, nicht aber ein Theil unzersetzt oder als schwefelsaures Salz in der Masse bleibt, welches bei der Reduktion wieder Schwefelzink liefert.

In England röstet man die gepochte und gewaschene Blende in einem Flammofen unter fortdauerndem Wenden. Nach 10 bis 12 Stunden hat sie 20 pCt. am Gewicht verloren. Sie wird dem Galmei zu gleichen Theilen zugesetzt.

Am Rhein, in Tyrol, Graubündten und Sachsen hat man schon seit längerer Zeit gesucht, geröstete Blende zur Zinkgewinnung zu benutzen. Wegen der Schwierigkeit vollständigen Röstens sind diese Versuche jedoch meist nur sehr unvollkommen gelungen. Erst seitdem man das Verhalten der Blende in dieser Hinsicht genauer geprüft hat, ist ihre Benutzung lohnender geworden, um so mehr als man die beim Rösten freiwerdende schweflige Säure vielfach zur Fabrikation von Schwefelsäure benutzt.

Die besten Versuche über das Verhalten der Blende beim Rösten, und die Art, sie möglichst vollständig in Zinkoxyd zu verwandeln, verdanken wir Plattner*), und wir haben schon S. 26 darauf hingewiesen.

Manche Blenden lassen sich in Haufen rösten, brennen sogar von selbst fort; andere dichte und kieselige bedürfen eines Flammofens, und gleich im Anfang starker Hitze, weil sich dann um so weniger schwefelsaures Zinkoxyd bildet. Die Destillation erfolgt am besten in Röhren.

Was den Werth der einzelnen Methoden betrifft, so scheint sich die schlesische durch längere Dauer der Campagnen, ein vollständigeres Ausbringen und die Benutzung ärmerer Erze auszuzeichnen. Die belgische Methode gestattet in gleicher Zeit eine grössere Produktion und erfordert weniger Brennmaterial.

Die Art der Zinkgewinnung in vereinzelten Destillationsgefässen hat Uebelstände im Gefolge, die bei der Reduktion der Erze in einem Schachtofen nicht vorhanden sein würden. Dennoch haben ältere und neuere Versuche in dieser Richtung noch kein brauchbares Resultat geliefert.

Aus der betreffenden Literatur heben wir hervor:

Thum, der Zinkhüttenbetrieb der Altenberger Gesellschaft (Vieille Montagne): Berg- u. Hütt. Ztg. 1859 und 1860.

Julien, die Zinkgewinnung in Oberschlesien: Ebendas. 1861.

Kleemann, die Zinkgewinnung in Oberschlesien. Breslau 1860.

---

*) Röstprozesse. S. 213.

Blei.

Chemisch reines Blei erhält man, wenn man krystallisirtes salpetersaures oder essigsaures Bleioxyd im Kohlentiegel oder mit schwarzem Fluss reducirt. Unter den käuflichen Bleisorten giebt es sehr reine, wie z. B. das beste englische (best selected) und das von Bleiberg in Kärnthen (Villacher Blei). Streng bestimmte die Beimengungen in den reinsten Sorten:

	Englisches. (Best selected.)	Villacher.	Stolberger doppelt	Eschweiler raffinirt.
Kupfer	Spur	Spur	0,026	0,026
Eisen	0,0008	0,0039	0,006	0,003
Zink	0,0042	0,0041	0,009	0,011
Antimon	0,0150	0,0260	0,007	0,053

Im gewöhnlichen Blei kommt zuweilen Arsenik und Nickel, in jedem Blei aber ein wenig Silber vor. Die Reinheit des Bleis, welches durch Frischen der Glätte erhalten wird, hängt von der der letzteren ab, und man bezeichnet das durch Reduktion der reineren oder eigentlichen Glätte dargestellte als Frischblei oder Weichblei im Gegensatz zu dem aus der ersten antimonreichen Glätte, dem Abstrich, welches eine Legirung von Antimon ist, und Hartblei (Abstrichblei) heisst.

Das raffinirte Freiberger Blei enthält nach Plattner 0,05 bis 0,1 pCt. Kupfer, 0,02—0,05 Eisen, 0,02—0,1 Antimon und Arsenik. Das Oberharzer Frischblei enthält nach Streng 0,05—0,29 pCt. Kupfer, 0,003—0,04 Eisen, 0,001—0,015 Zink, 0,17—0,34 Antimon. Frischblei von der Clausthaler Hütte, vom Frischen kupferreicher Glätte, die von Werkblei vom vierten Durchstechen herstammte, wurde von Streng*) vor (a) und nach (b) dem Saigern, und zwar einer Ober- und Unterprobe (o und u) unterworfen.

	a.		b.	
	o.	u.	o.	u.
Kupfer	3,621 pCt.	1,242 pCt.	0,508 pCt.	0,140 pCt.
Nickel	0,148	0,082	0,012	Spur
Eisen	0,008	0,008	0,012	0,008
Zink	0,003	Spur	0,002	Spur
Antimon	0,274	0,153	0,090	0,057

was die ungleichmässige Mischung des rohen und gesaigerten Metalls zu erkennen giebt.

*) Berg- u. Hütt. Ztg. 1859. Nr. 2.

Neben älteren Analysen der Bleisorten von Lampadius, ordan, Berthier sind die neuern von Streng*) insbesondere ervorzuheben.

Der Antimongehalt des Hartbleis ist sehr veränderlich. Das us Oberharzer Abstrich dargestellte, welcher zuvörderst durch aigern auf einem Gestübeheerd von eingemengtem Werkblei bereit, und dann über einem Krummofen mit Koak verfrischt wird, nthält nach Kast 14—18 pCt., nach Streng 18,14 und 25,4 Ct. Antimon**).

Das Blei zeichnet sich durch seine bläulich-graue Farbe, rosse Weichheit und Dehnbarkeit, bei geringer Zähigkeit, aus, weshalb es sich zu sehr dünnen Blättern ausschlagen lässt, Bleiraht aber wenig fest ist. Fremde Metalle, besonders Antimon, Arsenik, Kupfer und Zink machen es härter, selbst spröde; das einste Blei ist zugleich das weichste. Man erhält es zuweilen bei metallurgischen Arbeiten krystallisirt in Formen des regulären Systems (Combinationen von Oktaeder und Würfel), kann die Krystalle aber auch nach der für Schwefel, Wismuth u. s. w. üblichen Methode darstellen.

Es ist eins der leichtflüssigsten Metalle, denn es schmilzt schon bei 320—330°; in starker Glühhitze ist es flüchtig.

Das spec. Gewicht des Bleis ist neuerlich von Reich***) genau bestimmt worden. Er fand es

gegossen	=	11,352
gewalzt		11,358
desgl. $\frac{1}{2}$" dick		11,354
desgl. $\frac{1}{8}$" „		11,365

Das raffinirte und pattinsonirte Freiberger Blei hat ein spec. Gewicht von 11,370 bei 0° (gegen Wasser von 4°,1).

Matthiessen†) fand 11,376 für reines Blei, Karsten 11,3888. Streng††) giebt für sehr reines Harzer Blei 11,395 an, fand Reich's Angabe, das spec. Gew. des Bleis sei um so grösser, je reiner es ist, im Allgemeinen richtig, und theilte Wägungen verschiedener Bleisorten mit. Indessen bemerkte er auch Ausnahmen von jener Regel, die vielleicht auf der krystallinischen

*) Berg- u. Hütt. Ztg. 1859. Nr. 8. 1860. Nr. 13. 38. 1861. Nr. 37.

**) S. ferner a. a. O. 1861. Nr. 37.

***) Jahrb. f. d. Berg- u. Hüttenmann. 1860. (J. f. pr. Chem. Bd. 78.) und Berg- u. Hütt. Ztg. 1861. Nr. 4.

†) Pogg. Ann. Bd. 110. S. 21.

††) Berg- u. Hütt. Ztg. 1860. Nr. 13.

Beschaffenheit des Metalls beruhen. Reich ist der Meinung, dass die von Streng gefundenen höheren Zahlen von der Methode herrühren.

In ganz trockner Luft und in luftfreiem Wasser erhält es sich unverändert; für gewöhnlich aber läuft es in jener mit grauer Farbe an, was man einer Bildung von Suboxyd zuschreibt. Unter luft- und kohlensäurehaltigem Wasser bedeckt es sich mit einer weissen Rinde von kohlensaurem Bleioxyd und Bleioxydhydrat, welches letztere sich im Wasser zum Theil auflöst, wenn dasselbe nicht eine gewisse Menge Salze enthält.

An der Luft erhitzt, läuft es mit Farben an. Beim Schmelzen bildet sich eine graue Schicht Suboxyd (Bleiasche), welche allmälig gelb wird, und in Bleioxyd übergeht. In starker Hitze verbrennt es mit weissem Licht zu Bleioxyd.

Unter allen Säuren löst Salpetersäure, wenn sie nicht zu concentrirt ist, das Blei am leichtesten auf. Alle übrigen Säuren greifen es selbst in der Hitze nur wenig an, was in der Unlöslichkeit des Chlorbleis und schwefelsauren Bleioxyds seinen Grund hat. Doch haben selbst schwache Säuren (Essigsäure) besonders bei gleichzeitigem Luftzutritt eine auflösende Kraft für das Blei; deshalb die Schädlichkeit bleierner Geschirre für die Bereitung und Aufbewahrung der Nahrungsmittel, der Bleifolie für die Verpackung von Schnupftaback u. s. w.

Das Aequivalent des Bleis ist = 103,5 und wird mit Pb bezeichnet.

Mit Sicherheit kennt man drei Oxydationsstufen, in denen sich die Sauerstoffmengen = 1 : 2 : 4 verhalten.

Bleisuboxyd, aus 2 At. Blei und 1 At. Sauerstoff bestehend $\dot{Pb}$, bereitet man rein durch Erhitzen von oxalsaurem Bleioxyd in verschlossenen Gefässen. Es bildet ein dunkelgrauschwarzes Pulver, welches noch unter dem Schmelzpunkte des Bleis sich in Metall und Oxyd zerlegt. Dieselbe Wirkung haben Säuren. Es enthält 3,72 pCt. Sauerstoff.

Bleioxyd, eine Verbindung von 1 At. Blei und 1 At. Sauerstoff, $\dot{Pb}$, aus 92,83 Blei und 7,17 Sauerstoff zusammengesetzt. Es lässt sich leicht rein erhalten, wenn man salpetersaures, oder besser kohlensaures Bleioxyd glüht. Gelbes Pulver, welches in der Glühhitze schmilzt, und zu einer gelblichrothen krystallinischen Masse erstarrt. Man kann es auf trocknem und nassem Wege in Rhombenoktaedern krystallisirt erhalten. Es löst sich ein wenig in Wasser (1 Thl. in 12000 Th.) auf, sehr leicht in

Salpetersäure und Essigsäure. Es ist eine ziemlich starke Basis, und verbindet sich im Schmelzen mit Kieselsäure zu einer leichtflüssigen Verbindung, die einen Bestandtheil aller bleihaltigen Gläser (Flintglas etc.) ausmacht. Deswegen zerstört und durchdringt es in der Hitze sehr rasch die Substanz gewöhnlicher Schmelztiegel. Von Kohle und Wasserstoffgas wird es leicht reducirt.

Mit dem Wasser bildet es ein weisses Hydrat, wenn man eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd in einen Ueberschuss von Ammoniak tröpfelt, oder mit einem schwachen Ueberschuss von Kali vermischt.

Gegen sehr starke Basen (Kali, Natron, Baryt, Kalk) verhält es sich wie eine Säure, und löst sich daher in denselben auf. Aus einer heissen concentrirten Kaliauflösung scheidet es sich beim Erkalten krystallinisch, theils von gelber, theils von rother Farbe ab.

Massikot nennt man dasjenige Bleioxyd, welches amorph, gelb, nicht geschmolzen ist, denn alles Bleioxyd wird durch Schmelzen krystallinisch. Zu seiner Darstellung im Grossen schmilzt man Blei in einem Flammofen mit vertiefter Heerdsohle, und rührt es um, bis es sich in dieses gelbe Oxyd verwandelt hat, welches durch Mahlen und Schlämmen von metallischen Theilen gereinigt wird. Es dient als Farbe und zur Darstellung der Mennige.

Bleiglätte (Glätte) ist das geschmolzene krystallinische Bleioxyd, welches beim Abtreiben des silberhaltigen Bleis im Treibheerde sich bildet. Ihrer Farbe nach benennt man einzelne Sorten: Goldglätte, Silberglätte, rothe, schwarze Glätte. Sie enthält die Oxyde aller fremden Metalle, welche in dem silberhaltigen Blei vorhanden waren, nämlich insbesondere von Kupfer, Eisen, Antimon; auch Spuren von Silber, so wie Kieselsäure; nach längerem Liegen hat sie Kohlensäure angezogen, und mit der Zeit wird sie selbst weiss und zerfällt zu Pulver. Von dem Gehalt an Kupferoxyd lässt sie sich durch Digestion mit kohlensaurem Ammoniak befreien.

Analysen verschiedener Sorten Bleiglätte:

1. Gelbe Gl. von der Muldener Hütte bei Freiberg. Karsten.
2. Frischglätte a. ebendaher b. von Halsbrücke. Plattner.
3. Rothe Gl. ebendaher. Untersucht in meinem Laborat.
4. Schwarze Gl. von dort. Desgl.

	1.	2. a.	2. b.	3.	4.
Bleioxyd	96,210	—	—	96,35	94,68
Kupferoxyd	0,820	0,76	0,95	1,35	0,59
Eisenoxyd	0,410	—	—	0,66	0,59
Zinkoxyd	1,310	—	—	—	—
Silberoxyd	0,003	—	—	—	—
Arsenige S.	1,210	u. $\ddot{S}b$ 0,14	1,56	—	—
Kieselsäure	—	—	—	0,45	0,59
Kohlensäure	—	—	—	2,70	2,00
	99,963			$\dot{C}a$ 0,49	98,45
				102,00	

Nach Fournet enthielte die rothe Glätte mehr Sauerstoff als die gelbe. Leblanc fand, dass die reinen Sorten beim Schmelzen Sauerstoff absorbiren, welcher beim Erkalten wieder entweicht, und schreibt das mitunter mit Heftigkeit eintretende Zerfallen der festgewordenen Masse nach einiger Zeit dieser Gasentwicklung zu. Beim Erhitzen aber gab rothe Glätte keinen Sauerstoff, mit Salpetersäure kein braunes Superoxyd; sie enthielt also keine Mennige. Auch wird die rothe Glätte durch Erhitzen und Abkühlen in Wasser gelb.

Bleisuperoxyd, aus 1 At. Blei und 2 At. Sauerstoff bestehend, $\ddot{P}b$, ist ein braunschwarzes Pulver, welches man durch Digestion von Mennige mit Salpetersäure erhält. Es verwandelt sich in der Hitze unter Verlust der Hälfte des Sauerstoffs in Bleioxyd, entwickelt mit Chlorwasserstoffsäure Chlor, und bildet mit schwefliger Säure schwefelsaures Bleioxyd, daher es zur Abscheidung derselben aus Gasgemengen dient.

Mennige, eine rothe Farbe, ist eine Verbindung von Bleioxyd und Superoxyd. Sie wird in eigenen Mennigbrennereien aus Massikot (bereitet durch Calcination von Blei, oder am reinsten durch Erhitzen von kohlensaurem Bleioxyd) dargestellt, welches man in einem Flammofen bei einer Temperatur von 300° längere Zeit der oxydirenden Einwirkung der Luft aussetzt. Sie enthält gewöhnlich 3 At. Blei auf 4 At. Sauerstoff, ist also $\dot{P}b^2\ddot{P}b$; man hat sie aber auch im krystallisirten Zustande beobachtet, und dann war sie = $\dot{P}b^3\ddot{P}b$. Beim Erhitzen entwickelt sie Sauerstoff, und wird zu Oxyd; Salpetersäure zersetzt sie, löst Bleioxyd auf, und scheidet Superoxyd ab. Wegen ihres Vorkommens im Hohofen vgl. S. 140.

Schwefelblei. Die wichtigste Verbindung beider Körper ist das Bleisulfuret, aus 1 At. Blei und 1 At. Schwefel zusammengesetzt, PbS oder $\acute{P}b$ = 86,6 Blei und 13,4 Schwefel. Diese Verbindung bildet das verbreitetste Bleierz, den Bleiglanz, welcher in Formen des regulären Systems krystallisirt, sich bei Schmelzprozessen, namentlich des Bleis, als Sublimat in den Oefen, oft schön krystallisirt findet, und durch Zusammenschmelzen ihrer Bestandtheile oder durch Fällung einer Bleiauflösung mittelst Schwefelwasserstoffgas dargestellt werden kann.

Für die Theorie der Bleischmelzprozesse ist das Verhalten des Bleiglanzes in höheren Temperaturen wichtig.

Der Bleiglanz schmilzt schwerer als Blei, und fliesst durch irdene Schmelztiegel hindurch. Der geschmolzene B. hat keine Veränderung in der Zusammensetzung erlitten (geschmolzener B. enthielt nach meinen Versuchen 86,45 pCt. Blei), was die, wie es scheint, von Berthier herrührende Angabe widerlegt, dass er beim Schmelzen Schwefel verliere*). Nach Berthier verliert er in einem bedeckten Kohlentiegel innerhalb einer Stunde je nach der Temperatur 40 bis 75 pCt. Nach Fournet verwandelt er sich im Kohlentiegel in eine Masse, welche oberhalb aus unverändertem Bleiglanz, zu unterst aus Bleisubsulfuret besteht.

Dieses Subsulfuret (Halbsulfuret), Pb^2S, welches man durch Zusammenschmelzen von gleichen Aeq. Blei und Bleiglanz (21,6 Th. von jenem auf 25 Th. von diesem) unter einer Boraxdecke erhält, ist eine dunkelgraue blättrige Masse, welche sich ziemlich gut ausplatten lässt und 92,8 Blei gegen 7,2 Schwefel enthält. Nimmt man die Schmelzung im Kohlentiegel ohne Flussmittel vor, so erhält man nach Bredberg eine noch geschmeidigere feinkörnige Verbindung, welche 3,8 pCt. Schwefel enthält, also Viertelsulfuret, Pb^4S, ist. Es bedarf noch der Bestätigung, ob diese Subsulfurete, namentlich das Halbsulfuret, in der Glühhitze in Sulfuret und Blei zerfallen, wie behauptet wird.

Wird Bleiglanz geröstet, d. h. bei Zutritt der Luft erhitzt, so entwickelt sich schweflige Säure, und es entsteht ein Gemenge von Bleioxyd und schwefelsaurem Bleioxyd.

Wenn Schwefelblei (Bleiglanz) und Bleioxyd (Bleiglätte) in dem Verhältniss von 1 At. des ersteren und 2 At. des letzteren

*) Ueber den als Sublimat in Oefen vorkommenden Bleiglanz s. Ulrich, B.- u. H. Zt. 1859. Nr. 27.

zusammen zum Weissglühen erhitzt werden, so **erfolgt** eine **vollständige gegenseitige Zersetzung**, und die Produkte sind **metallisches Blei** und **schweflige Säure**. $PbS : 2PbO = 3Pb; SO^2$. Dieses Verhalten beider Körper ist zum Theil die Grundlage der Bleigewinnung durch Verschmelzen von Bleiglanz in Flammöfen. Es ist klar, dass bei einem grösseren Verhältniss des Schwefelbleis neben dem metallischen Blei stets Subsulfuret entstehen wird, und zwar eine um so grössere Menge, je grösser die Quantität des Schwefelbleis ist.

Wird Schwefelblei (Bleiglanz) mit schwefelsaurem Bleioxyd in dem Verhältniss von je 1 At. bis zum starken Rothglühen erhitzt, so erfolgt gleichfalls eine gegenseitige Zersetzung zu metallischem Blei und schwefliger Säure. $PbS : (PbO + SO^3) = 2Pb; 2SO^2$. Auch dieser Vorgang liegt zum Theil der Gewinnung des Bleis in Flammöfen zum Grunde.

Es ist nämlich nach dem bis jetzt Angeführten klar, dass beim Rösten des Bleiglanzes, wenn dessen Verwandlung in Bleioxyd und schwefelsaures Bleioxyd einen gewissen Punkt erreicht hat, und alsdann die gegenseitige Wirkung beider Körper auf den noch nicht oxydirten Theil des Bleiglanzes durch verstärkte Hitze herbeigeführt wird, metallisches Blei erhalten werden muss*). Ebenso aber ergiebt sich, dass neben diesem eine um so grössere Menge des Subsulfurets sich bilden muss, je grösser der noch nicht durch Rösten oxydirte Theil des Bleiglanzes ist.

Schwefelsaures Bleioxyd wird in der Glühhitze durch Kohle reducirt. In schwacher Rothglühhitze entsteht Schwefelblei unter Entwicklung von Kohlensäure, während ein Theil des schwefelsauren Bleioxyds unzersetzt bleibt. Wird daher das Ganze stark geglüht, so reagirt das entstandene Schwefelblei auf diesen Theil, und es resultirt metallisches Blei. Auch dieser Vorgang kommt bei der Behandlung des Bleiglanzes im Flammofen in Betracht.

Berthier hat gezeigt, dass der Bleiglanz auch durch eine Menge anderer Metalloxyde in der Hitze zersetzt wird. Stets bildet sich schweflige Säure, aber das Resultat ist im übrigen von der Temperatur und dem Mengenverhältniss der Stoffe abhängig. Die Alkalien und die alkalischen Erden, z. B.

---

*) Wird gepulverter Bleiglanz im Thonschälchen vor dem Löthrohr geröstet, so verwandelt er sich in eine Kugel von Blei, welche von wenig Oxyd umgeben ist. Plattner (B.- u. H. Ztg. 1854. Nr. 3).

Kalk, zersetzen ihn gleichfalls, indem Blei reducirt wird, und ein Schwefelmetall und ein schwefelsaures Salz entstehen. Ein gleichzeitiger Zusatz von Kohle hindert natürlich die Bildung dieses letzteren, beschleunigt aber die Zersetzung.

Das Schwefelblei (Bleiglanz) wird auch durch Metalle, insbesondere durch Eisen leicht zersetzt, indem Schwefeleisen und metallisches Blei entstehen. Schmilzt man beide Körper in dem Verhältniss von je 1 At. zusammen, so erhält man nach Berthier aus reinem Bleiglanz nur 72 bis 79 pCt. Blei, indem sich ein Theil Bleiglanz verflüchtigt, ein anderer wohl mit dem Schwefeleisen in Verbindung tritt. Nach Fournet geben 2 At. Bleiglanz und 1 At. Eisen einen aus $FeS + PbS$ zusammengesetzten Stein, und metallisches Blei, von dem ein grosser Theil von der porösen Masse des Steins zurückgehalten wird; umgekehrt 1 At. Bleiglanz und 2 At. Eisen dieselbe Menge Blei neben einem aus FeS und Fe oder aus Fe^2S bestehenden Stein.

Neuerlich hat Nolte*) einige Versuche über das Verhalten des Schwefelbleis zum Eisen mitgetheilt. Er findet, dass die Temperatur dabei von Einfluss ist, dass in stärkerer Hitze eine grössere Menge Schwefelblei zersetzt wird. Bei Anwendung von 20—25 pCt. Eisen wird nach ihm das Maximum des Bleis, 60 bis 75 pCt., erhalten.

Dieses Verhältniss entspricht aber ungefähr dem gleicher Atome, d. h. 100 Schwefelblei (= 86,6 Blei) gegen 23,43 Eisen. Je nachdem man nun 60 pCt. Blei (a) oder 75 pCt. (b) erhält, besteht der gleichzeitig fallende Stein aus:

a.

Eisen	23,43	= 36,94
Blei	26,60	41,93
Schwefel	13,40	21,13
	63,43	100.

Er enthält dann 1 At. Blei gegen 3 At. Eisen und 3 At. Schwefel, und könnte als $PbS + FeS + Fe^2S$ betrachtet werden. Oder

b.

Eisen	23,43	= 48,38
Blei	11,60	23,96
Schwefel	13,40	27,66
	48,43	100.

*) Berg- u. Hütt. Ztg. 1861. Nr. 17.

Ein solcher Stein würde nahezu

$$2PbS + 9FeS + 3Fe^2S$$

sein. Die Menge des Eisensulfurets würde natürlich bedeutender sein, wenn man das Blei als Halbsulfuret annähme.

Bei der Zerlegung des Bleiglanzes durch Eisen gelangt häufig etwas von letzterem in den Heerd, und scheint dann noch auf den Stein zu wirken.

In der Praxis hat sich herausgestellt, dass diejenige Menge Eisen die zweckmässigste, d. h. die ist, bei welcher man das Maximum oder das dreifache Gewicht an Blei erhält, bei welcher Blei (Werkblei) und Stein in dem Verhältniss von 5 : 4 stehen. Eine grössere oder kleinere Menge Eisen ist gleich unvortheilhaft.

Nolte hat zugleich das Verhalten des Eisens gegen ein Gemenge von Schwefelblei und Schwefelsilber untersucht und gefunden, dass das Silber in grösserem Verhältniss in den Stein als in das Blei übergeht. Auch bei Anwendung verschiedener Eisenmengen ist der Silbergehalt des Bleis ziemlich gleich.

Die Zersetzung des Bleiglanzes durch metallisches Eisen ist das Wesen der sogenannten Niederschlagsarbeit.

Bleierze.

Die am meisten verbreiteten bleihaltigen Mineralien, welche zur Gewinnung des Metalls dienen, sind theils oxydirte, theils Schwefelverbindungen, jedoch ist unter ihnen der Bleiglanz von so überwiegender Wichtigkeit, dass alle übrigen gegen ihn verschwinden, und nirgends für sich allein zur Bleigewinnung benutzt werden.

A. Oxydirte Verbindungen (sekundäre Bildungen durch Oxydation von Bleiglanz):

1. Weissbleierz, einfach kohlensaures Bleioxyd, $\dot{Pb}\ddot{C}$ Metallgehalt = 77,52 pCt.

2. Bleivitriol, einfach schwefelsaures Bleioxyd, $\dot{Pb}\dddot{S}$ Metallgehalt = 68,28 pCt.

3. Grün- und Braunbleierze (Pyromorphit, Mimetesit, Hedyphan etc.), Verbindungen von 3 At. phosphorsaurem oder arseniksaurem Bleioxyd und 1 At. Chlorblei, $PbCl + 3\dot{Pb}^3\dddot{\dot{P}}$ $(\dddot{\dot{As}})$. Analog dem Apatit zusammengesetzt, und mit ihm isomorph. Metallgehalt nach obiger Formel = 76,28 oder 69,6 pCt.

B. Schwefelverbindungen:

1. Bleiglanz, Bleisulfuret, $\acute{Pb}$, in der Regel das isomorphe

Schwefelsilber enthaltend, auch kleine Mengen Schwefeleisen; Metallgehalt = 86,6 pCt. Auf Gängen der Thonschieferformation mit Kupferkies, Schwefelkies, Blende, Quarz, Kalkspath, Spatheisenstein etc.; auch lagerartig und nesterweise in Sandsteinen und Kalksteinen der sedimentären Schichten.

2. Bournonit, eine isomorphe Mischung zweier Schwefelsalze, $\acute{C}u^3 \dddot{S}b + 2\acute{P}b^3 \dddot{S}b$. Auf Gängen der Uebergangsformation; Metallgehalt = 42,5 pCt. Blei und 13 pCt. Kupfer. Ist also zugleich ein Kupfererz.

Ausserdem kommt Blei vor: im Tellurblei (Blättererz), Selenblei, Cuproplumbit, Nadelerz, Zinckenit, Plagionit, Jamesonit, Heteromorphit (Federerz), Boulangerit, Geokronit, Kobellit, Schilfglaserz, Weissgültigerz, der natürlichen Mennige, Mendipit, Cotunnit, Bleihornerz, Plumbocalcit, Bleiaragonit, Zinkbleispath, Wolframbleierz, Gelbbleierz, Vanadinbleierz, Rothbleierz, Vauquelinit, Melanochroit, antimonsaurem Bleioxyd, Bleigummi, Nussierit, Kupferbleivitriol, Lanarkit, Leadhillit, Caledonit u. s. w.

Metallurgische Behandlung des Bleiglanzes.

Das Verschmelzen des Bleiglanzes erfolgt theils in Schacht-, theils in Flammöfen, und ist in den meisten Fällen mit der Gewinnung des Silbers oder des Silbers und Kupfers verbunden, da der Bleiglanz fast stets silberhaltig ist, und mit Kupfererzen zusammen vorkommt.

I. Verschmelzen des Bleiglanzes in Flammöfen.

Nach dem, was im Vorigen über das Verhalten des Bleiglanzes beim Rösten und Schmelzen gesagt wurde, bleibt über den Hergang im Flammofen nichts hinzuzufügen übrig. Die ganze Arbeit besteht aus zwei Hälften; in der ersten erfolgt bei nicht zu hoher Temperatur die Bildung der Oxydationsprodukte, des Bleioxyds und des schwefelsauren Bleioxyds; in der zweiten wird durch verstärkte Hitze die Wirkung derselben auf den noch unzersetzten Bleiglanz herbeigeführt, und metallisches Blei erhalten. Diese beiden Theile des Prozesses müssen als Röstperiode und Schmelzperiode unterschieden werden.

Wenn die Masse sehr viel schwefelsaures Bleioxyd enthält, so wirkt der unzersetzte Bleiglanz auf dasselbe so ein, dass Bleioxyd das Resultat ist: $3\dot{P}b\dddot{S} : PbS = 4\dot{P}b$ und $4\ddot{S}$. Zur Reduktion des Oxyds mengt man die Masse mit glühenden Kohlen.

Eine wesentliche Bedingung für diese Methode ist die Reinheit des Erzes, welches weder andere Erze, noch Kieselsäure oder Silikate enthalten darf, weil dann eine Bildung von Bleioxydsilikat, d. h. eine Verschlackung des Bleis eintreten würde. Da nun diese Bedingung sich nicht in aller Strenge erfüllen lässt, so wird jener Erfolg bis zu einem gewissen Grade stets eintreten, es werden bleireiche Schlacken sich bilden, welche man in Schachtöfen zu Gute zu machen pflegt.

Je nach der Construktion der Oefen erleidet die Arbeit einige Modificationen.

Flammöfen mit geneigtem Heerde. Sie sind in Bleiberg (Kärnthen), Graubündten, Nassau, Spanien u. s. w. üblich. Die Heerdsohle ist nach einer Richtung hin geneigt, damit das ausschmelzende Blei fortdauernd in einen Sumpf abfliessen kann.

Zu Bleiberg in Kärnthen besteht ein alter berühmter Bleibergbau; der Bleiglanz bildet dort ein Lager im Kalkstein, und wird von Gelbbleierz (molybdänsaurem Bleioxyd), nicht aber von anderen Erzen begleitet. Die durch Aufbereitung gewonnenen Kernschliche enthalten 72—75 pCt., die Schlammschliche 67 bis 73 pCt. Blei, welche Zahlen 83—87, resp. 77—84 pCt. Bleiglanz entsprechen. Die ersteren verschmilzt man in nordamerikanischen, die letzteren in einfachen und doppelten Kärnthner-Oefen. Der Heerd der letzteren ist rechtwinklig; die Sohle besteht aus zerkleinerter und geschmolzener Heerdmasse; die Arbeitsöffnung dient gleichzeitig zum Einsetzen des Schlichs, zum Ablassen des Bleis und zum Herausziehen der Rückstände. Etwa 400 Pfund Erzschlich werden in den glühenden Ofen gebracht, ausgebreitet und drei Stunden unter öfterem Wenden geröstet. Hierauf folgt während vier Stunden die Periode des Bleirührens, indem man stärker feuert, und fortdauernd umrührt, wobei viel Blei ausfliesst. Hört dies auf, so rührt man Kohlenklein unter die Masse, zieht sie heraus, und trägt eine neue Röstpost ein. Nachdem auch diese in gleicher Art sieben Stunden im Ofen verweilt hat, bringt man die Rückstände der ersten Arbeit zu denen der zweiten in den Ofen zurück, erhitzt sie eine Stunde sehr stark, und erhält dadurch noch einen Theil Blei. Auf solche Art werden etwa 300 Pfund Blei gewonnen. Endlich sucht man durch Steigerung der Hitze und fortdauerndes Wenden die Zersetzung zu vollenden, wodurch man innerhalb 7—8 Stunden noch etwa 270 Pfund Blei ausbringt. Dieser letzte Theil der Arbeit heisst das Pressen.

Nachdem die Schlacken herausgezogen worden, saigert man das Metall, um es zu reinigen, auf demselben Heerde.

Bei den Doppelöfen erfolgt das Rösten auf dem oberen, das Bleirühren und Pressen auf dem unteren Heerde, und die Erzpost beträgt über 800 Pfund. Sie erfordern weniger Brennmaterial, und führen weniger Verluste und weniger Arbeitskosten mit sich.

Ueber die Bleiberger Hüttenprozesse s. Ann. des Mines III. Sér. VII. 167. IV. Sér. VIII. 239. Auch: Bergwerksfreund. Bd. 11. S. 161. Ferner Plattner: B.- u. H. Ztg. 1854. Nr. 3.

Flammöfen mit vertieftem Heerde sind besonders in England im Gebrauch, auch zu Poullaouen in der Bretagne, zu Pezey in Savoyen. Der tiefste Punkt des Heerdes liegt in der Mitte, und ein Abstichkanal führt das Blei in einen vor dem Ofen befindlichen Sumpf oder Tiegel. Die Heerdsohle besteht aus erweichten und festgeschlagenen Bleischlacken.

Ueber das englische und französische Verfahren s. Coste und Perdonnet in den Ann. des Mines I. Sér. XII.; II. Sér. VII. — B.- u. Hütt. Ztg. 1854 und 1859. (Phillips, Bleigewinnung in England.)

Berthier fand in den Schlacken der Bleiflammöfen ausser Kieselsäure und Eisenoxydul oft viel Zinkoxyd, Bleioxyd (bis 39 pCt.), Schwefelblei (bis 17 pCt.), schwefelsaures Bleioxyd (in den englischen) 9—30 pCt., schwefelsauren Baryt, Kalk und Fluorcalcium.

Den Bleischmelzprozessen in Flammöfen reiht sich das Verfahren in Heerdöfen unmittelbar an. Man unterscheidet schottische und amerikanische Bleiheerde.

An einigen Orten in England wird Bleiglanz in den im Vorigen erwähnten Flammöfen geröstet, worauf man die Masse in den schottischen Heerd bringt, der einem sehr niedrigen Schachtofen gleicht, und mit Koaks gefeuert wird. Hier geht die Einwirkung des oxydirten Theils auf den ungerösteten vor sich, während die Rückstände in sogenannten Schlackenöfen (Heerden) zu Gute gemacht werden.

Der amerikanische Bleiheerd besteht aus einem Reservoir, an welchem eine geneigte Platte befestigt ist, auf welcher vermittelst einer Rinne das flüssige Blei in einen besonderen Behälter fliesst. Darüber befindet sich ein eiserner Windkasten, mit einer oder mehren Formöffnungen. Das Reservoir ist mit flüssigem Blei gefüllt; auf dieses bringt man in bestimmten Zeitinter-

vallen die Beschickung, und feuert mit Holz. Die ausströmende erhitzte Luft treibt die Flamme gegen die erstere und wirkt oxydirend auf den Bleiglanz, so dass nach einiger Zeit das Ausfliessen des Bleis beginnt, welches dann ununterbrochen fortdauert.

Solche amerikanische Heerde benutzt man in neuerer Zeit auch in Bleiberg (s. oben), verarbeitet in ihnen aber nur die gröberen (Kern-) Schliche, weil die feineren Schlammschliche vom Luftstrom leicht fortgerissen werden. Das Ausbringen, 66—73 pCt. betragend, die geringeren Kosten der Arbeit so wie der geringere Brennstoffverbrauch haben diese Heerde empfohlen*).

II. Verschmelzen des Bleiglanzes in Schachtöfen.

Dieses Verfahren ist wesentlich zweifacher Art: 1. die Zersetzung des ungerösteten Bleiglanzes durch metallisches Eisen oder die Niederschlagsarbeit; 2. die Verschmelzung des gerösteten Bleiglanzes.

1. Die Niederschlagsarbeit.

Da die Theorie dieses Prozesses schon S. 223 erörtert wurde, mögen hier einige specielle Beispiele dieser Methode folgen.

a. Verschmelzen silberhaltigen Bleiglanzes auf der Friedrichshütte bei Tarnowitz in Oberschlesien.

Es ist ein ziemlich silberarmer Bleiglanz, welcher im Juradolomit bricht. Man unterscheidet Stuferze (Bleierz), welche 65—70, und durch nasse Aufbereitung gewonnene Schliche, welche 35—50 Pfund Blei im Centner enthalten, und verschmilzt jede für sich. Das Brennmaterial sind Steinkohlen.

Das Schmelzen geschieht über sogenannten Hohöfen (16′ hoch von der Form), welche Spuröfen mit Flugstaubkammern sind. Die Beschickung besteht aus 100 Ctr. Erz, 15 Ctr. Roheisen, 15 Ctr. Eisenfrischschlacken und 40 Ctr. Schlacke der früheren Arbeit, welches Quantum in 18—19 Stunden verschmolzen wird, und etwa 70 Ctr. Werkblei (mit $\frac{3}{4}$—$2\frac{1}{2}$ Lth. Silber im Ctr.) und 35 Ctr. Bleistein (mit 8—9 pCt. Blei) liefert.

Die Schliche werden mit Kalkbrei (auf 100 Ctr. 2—3 Tonnen gebrannter Kalk) eingebunden und sind nach 48 Stunden hart und trocken. Die Beschickung enthält auf 100 Ctr. Schlich 6 Ctr. Eisen, 21—22 Ctr. Frischschlacken und überdies Schlacken der

*) S. Tunner's B.- u. H. Jahrb. 1852. — B.- u. H. Ztg. 1854. — Kraus östreich. Jahrbuch f. d. B.- u. H. 1855.

eigenen Arbeit. Sie liefert 39—40 Ctr. Werkblei und 12—13 Ctr. Bleistein.

Der Bleistein wird in Stadeln geröstet, mit reicher Schlacke (Abhebeschlacke), Geschur, Hüttenrauch, alten Schlacken und Eisen beschickt, und in einem Abgängeschmelzen verarbeitet, wodurch noch eine gewisse Menge Werkblei erhalten wird.

S. Berg- u. Hütt. Ztg. 1852. Nr. 11 und 28.

b. Verschmelzen der silber- und kupferhaltigen Bleierze des Oberharzes.

Unter den Gegenden, welche eben so wohl durch das Alter ihrer Berg- und Hüttenindustrie, als auch durch Ausdehnung, kunstvolle Anlagen, stetige Fortschritte und wissenschaftlichen Betrieb derselben ausgezeichnet sind, steht der Harz oben an. Der Bergbau des Rammelsbergs bei Goslar soll seit 972 datiren; in der Umgegend von Clausthal scheint er zu Ende des 13. Jahrhunderts in Aufnahme gekommen zu sein, und nachdem er im Jahr 1348 durch die Pest zerstört und 150 Jahre unterbrochen wurde, blühte er, besonders durch Herzog Heinrich den Jüngeren gehoben, von neuem auf. Seit dem J. 1520 erscheint Andreasberg mit seinem Silberbergbau, und noch heute waltet auf dem Hannöverischen Oberharze mit seinen sieben Bergstädten (Clausthal, Zellerfeld, Andreasberg, Altenau, Wildemann, Lautenthal und Grund) und auf dem Communion-Unterharze oder dem Harzrande (Umgegend von Goslar und Ocker) ein ebenso reiches berg- und hüttenmännisches Leben, wie überhaupt auf dem gesammten Harz, dessen Eisen-, Blei-, Silber- und Kupferproduktion sich auf viele einzelne Punkte vertheilt.

Die ausgezeichneten Berg- und Hüttenleute, welche zu allen Zeiten am Harz zu finden waren, und denen Mineralogie und Geognosie viel verdanken, haben eine Literatur geschaffen, deren ältere und neuere Vertreter: Calvör, Lazarus Erker, Trebra, Lasius, Héron de Villefosse, Hausmann, Zimmermann einen bleibenden Namen in der Wissenschaft haben. Die Oberharzer Hüttenprozesse haben in neuester Zeit in Kerl einen Monographen erhalten, der sie insbesondere in folgenden Werken beschrieben hat:

Handbuch der metallurgischen Hüttenkunde. 2te Aufl. 1861.
Die Oberharzer Hüttenprozesse. 2te Aufl. 1860.
Der Communion-Unterharz. Freiberg 1853. Die Unterharzer Hüttenprozesse. Clausthal 1854.

Die Erze aus den Gruben des Clausthaler und Zellerfelder

Reviers werden auf drei Hütten, der Frankenscharner, Altenauer und Lautenthaler, verschmolzen. Die erste, welche 6 Hohöfen, 3 Krummöfen, 3 Treiböfen, 1 Frischofen und 1 Saigerheerd besitzt, erhält fast sämmtliche Erze vom Rosenhöfer und den grössten Theil derer vom Burgstädter Zuge; die Altenauer Hütte verschmilzt die vom oberen Burgstädter Zuge, von der Grube Juliane Sophie, so wie die reinen Kupferkiese der Clausthaler Gruben. Die Lautenthaler Hütte verarbeitet die Erze dieses Reviers, der Bockswiese und des Stuffenthaler Zuges.

Das Haupterz ist silberhaltiger Bleiglanz, welcher auf zum Theil sehr mächtigen Gängen der Thonschiefer- und Grauwackenbildung vorkommt, und von dem begleitenden Kupferkies durch Handscheidung möglichst getrennt wird. Er ist von Fahlerz, Bournonit, Zinkblende etc. begleitet, während Quarz, Kalkspath, Schwerspath die vorzüglichsten Gangarten sind.

Der Silber- und Bleigehalt der Schliche ist begreiflicherweise sehr verschieden, indem sie im Centner 66—78 Pfd. Blei und 2—9 Loth Silber enthalten. Die reichsten sind:

an Silber: die von Bergwerkswohlfahrt mit 9 Loth Silber und 66 Pfund Blei;

an Blei: die von Eleonore, mit 6 Lth. Silber und 78 Pfd. Blei.

Die ärmsten sind:

an Silber: die von Neuer St. Joachim, Juliane Sophie, Lautenthals Glück, mit 2—2¼ Loth Silber und 72—78 Pfd. Blei;

an Blei: die von Bergwerkswohlfahrt.

Ganz abgesondert von diesem Distrikt des Oberharzes liegen die Gruben und die Hütte von Andreasberg. Hier kommen ausser silberhaltigem Bleiglanz eigentliche Silbererze (Rothgültigerz, Antimonsilber, gediegen Silber u. s. w.), so wie Kupfer, Nickel, Antimon und Arsenik enthaltende Erze vor, die den Prozess complicirt machen.

Das Folgende ist ein Abriss der Schmelzprozesse, wie sie z. B. auf der Frankenscharner Hütte bei Clausthal, der grössten von allen, ausgeführt werden.

Die Erzschliche werden gattirt, so dass sie im Mittel 54 bis 56 Pfund Blei und 3—3½ Loth Silber im Ctr. enthalten.

Die Erzschliche werden in Hohöfen mit Eisen der Niederschlagsarbeit unterworfen, das Schlichschmelzen. Der dabei fallende Stein wird geröstet und sodann in Krummöfen mit Eisen geschmolzen, das Steinschmelzen; und diese Operation wird so oft wiederholt, bis man neben dem jedesmal fallenden metalli-

schen silberhaltigen Blei (Werkblei) zuletzt einen Stein erhält, in welchem sich das Kupfer concentrirt findet, das auf der Altenauer Hütte auf silberhaltiges Schwarzkupfer verarbeitet wird. Das ganze zu verhüttende Material theilt man in zwölf Abschnitte, um Uebersichtlichkeit und einen fortlaufenden gleichförmigen Betrieb zu erhalten. Es sind sieben Vierteljahre erforderlich, um alles Silber und Blei aus einem solchen gegebenen Erzquantum vollständig auszubringen. Der von den zwölf Schlichabschnitten fallende Stein wird in vier Steinabschnitte ersten Durchstechens (Verschmelzens) vertheilt; der von diesen fallende Stein wieder in zwei Steinabschnitte zweiten Durchstechens, und der hierbei fallende endlich bildet einen Steinabschnitt dritten und vierten Durchstechens.

Die Arbeiten sind ausser dem Schlichschmelzen, Steinrösten, Steinschmelzen, das Rauch- und Krätzschlichschmelzen, so wie Nebenarbeiten, welche im Zugutemachen des Probirschlichs, dem Abtreiben des Bleis und dem Frischen der Glätte bestehen.

Das Schlichschmelzen erfolgt in einförmigen und zweiförmigen Hohöfen. Dieselben haben vom Sohlstein bis zur Aufgebemauer 22 Fuss Höhe; die Formen liegen 18 Zoll über jenem; die grösste Weite des Ofenschachts beträgt 3 Fuss 8 Zoll, die über der Form 3 Fuss; unten viereckig, ist der Schacht an der Gicht rund, welche mit Flugstaubkammern in Verbindung steht. Es sind Sumpföfen mit offener Brust und Stichheerd. Sie werden mit Holzkohlen betrieben. Die Beschickung besteht aus

100	Theilen	Schlich
11,25	„	Glätte und Heerd
3,8	„	Abstrich
41,2	„	Schlichschlacken
50	„	Steinschlacken
11,25	„	Eisen.

Glätte, Heerd und Abstrich, als Produkte der Treibarbeit (bleiische Zuschläge) enthalten 66—90 Pfund Blei im Ctr. und werden zur Gewinnung ihres Blei- (und Silber-) Gehalts zugesetzt. Sie erfahren theilweise eine direkte Reduktion, theilweise wirken sie auf den Bleiglanz unter Abscheidung von Blei.

Die Schlichschlacken, d. h. die Schlacken der eigenen Arbeit, unterscheiden sich von den Steinschlacken oder den beim Verschmelzen des gerösteten Bleisteins fallenden Schlacken dadurch, dass sie reicher an Kieselsäure sind als letztere; das Gemenge von beiden ist in jedem Fall fähig, noch Kieselsäure

aufzunehmen, wenigstens so viel derselben, dass das Ganze ein Bisilikat wird. Auch der Bleigehalt, welcher bei den Steinschlacken 5—7 Pfund im Ctr. beträgt, kommt bei ihrer Verwendung in Betracht.

Das Eisen ist Granulir-, Wasch- und Brucheisen (Roheisen).

Der Blei- und Silbergehalt der Beschickung ist:

	Ctr. Blei.	Lth. Silber.
in 100 Ctr. Schlich	54,98	349,80
in den bleiischen Zuschlägen	13,06	4,95
„ „ Schlichschlacken	2,89	3,72
„ „ Steinschlacken	2,98	4,00
	73,91	362,47

Die Beschickung wird abwechselnd mit den Kohlen (gichtenweise) aufgegeben, und das Schmelzen so geleitet, dass sich um die Form herum ein 8 bis 10 Zoll langer Kanal von erstarrter Schlacke, die Nase, bildet. Die Gicht ist dunkel, wobei die Oxydation des Eisens, die Menge des Flugstaubs und Bleirauchs viel geringer sind, als wenn das Schmelzen mit heller Gicht betrieben wird. 100 Ctr. Beschickung werden in etwa 14 Stunden verschmolzen (durchgesetzt, durchgestochen), und liefern 25,3 Ctr. Werkblei (Werke) und 18,4 Ctr. Bleistein (Verhältniss von 5,5 : 4), nebst Schlacken (Schlichschlacken).

Die Werke werden der Treibarbeit übergeben (s. Silber).

Die Bleisteine des Oberharzes sind von Brüel und Bodemann näher untersucht worden*). Sie sind interessant dadurch, dass sie zum Theil krystallisirt erhalten werden. Die Krystalle sind nach G. Rose Würfel, die mit den Ecken aufgewachsen sind, und sich in paralleler Stellung zu grösseren Aggregaten vereinigen. Sie sind parallel den Würfelflächen sehr vollkommen spaltbar. Ihre Farbe ist bleigrau, doch laufen sie bald mit der des Magnetkieses an.

Wir stellen hier die Analysen der Oberharzer Bleisteine überhaupt zusammen.

1. Clausthal. Krystallisirt. a. Brüel; b. Ohme; c. Joy (in meinem Laborat.); spec. Gew. = 6,11; d. Rammelsberg; e. Hahn; f. derber, Bodemann.
2. Lautenthal. a. und b. krystallisirter, Bodemann; c. desgl. Brüel; d. derber, von dem Stück, wovon b. Bodemann; e. C. Bromeis.

*) Poggend. Ann. Bd. 54. S. 271.

1.

	a.	b.	c.	d.	e.	f.
Schwefel	15,34	17,5	16,12	20,45	25,65	23,82
Blei	73,34	63,0	52,27	48,81	39,79	41,50
Eisen	9,90	19,0	28,32	27,54	34,82	34,05
Kupfer	0,39	0,2	1,42	1,73	0,54	0,36
Zink*)	0,20	—	1,56	1,02	?	—
Silber	0,12	—	—	—	—	0,12
Antimon	0,40	—	0,31	0,45	—	0,66
	99,69	99,7	100.	100.	100,80	100,51

2.

	a.	b.	c.	d.	e.
Schwefel	17,27	18,92	16,40	19,33	18,71
Blei	65,78	59,33	60,69	53,31	63,79
Eisen	13,15	19,79	20,55	21,77	13,72
Kupfer	1,15	1,10	0,49	0,23	1,53
Zink	0,67	0,17	0,55	2,25	2,25
Silber	—	—	0,11	—	—
Antimon	0,18	0,13	0,36	0,38	?
	98,20	99,41	99,15	97,26	100.

Zuvörderst ergiebt sich hieraus der sehr schwankende Bleigehalt (von 40—73 pCt.). Berechnet man nun die Schwefelmengen, welche die Metalle bedürfen, um Sulfurete (RS und CuS) zu bilden, und vergleicht dieselben mit den gefundenen, so erhält man:

		Berechnet.	Gefunden.	Differenz.
1.	a.	17,37	15,34	2,03
	b.	20,65	17,50	3,15
	c.	25,55	16,12	9,43
	d.	24,24	20,45	3,79
	e.	26,20	25,65	0,55
	f.	26,26	23,82	2,44
2.	a.	18,38	17,27	1,11
	b.	20,89	18,92	1,97
	c.	21,68	16,40	5,28
	d.	22,01	19,33	2,68
	e.	19,26	18,71	0,55

Diese Steine gehören mithin der zweiten Abtheilung (S. 50) an, denn der berechnete Schwefelgehalt ist stets grösser als der gefundene. Nach dem früher Gesagten ist also entweder ein Theil

*) Und Nickel nebst Mangan.

des Bleis metallisch beigemengt, oder es sind Subsulfurete von Eisen oder von Blei oder von beiden vorhanden.

Dass diese Bleisteine, selbst die krystallisirten, metallisches Blei einschliessen, ist leicht nachzuweisen. Schon beim Zerreiben, beim Abschlämmen und bei der Betrachtung angeschliffener Bruchflächen zeigt es sich, und seine Gegenwart erklärt sich leicht, da der flüssige Stein viel früher erstarrt als das Werkblei, auf welchem er schwimmt. Berechnet man die Menge des Bleis, indem man die für FeS, ЄuS, ZnS und SbS^3 erforderliche Schwefelmengen aufsucht, und den Rest des Schwefels als PbS in Rechnung bringt, so erhält man:

1. a.	13,11 pCt.		2. a.	7,16 pCt.
b.	20,34 „		b.	12,74 „
d.	24,50 „		c.	34,13 „
e.	13,53 „		d.	17,31 „
f.	15,78 „		e.	3,56 „

Es wäre von Interesse, die Quantität des beigemengten Bleis genauer direkt bestimmen zu können. Der von mir analysirte Bleistein (1. d.) wurde geschlämmt; es blieben 8¼ pCt., worin viel metallisches Blei enthalten war, was theils durch das Ansehen sich erkennen liess, theils aus seiner Menge (75 pCt. der Masse) folgte. Mit der Rechnung verglichen, würde dies aber nur ein Drittel der ganzen Menge gewesen sein.

Kocht man das Pulver des Bleisteins mit Chlorwasserstoffsäure, so löst es sich nach einiger Zeit vollständig auf; dasselbe Verhalten zeigt aber auch der abgeschlämmte Theil, so dass hierdurch keine Trennung möglich ist.

Dennoch darf man wohl nicht annehmen, dass ein Bleistein so grosse Mengen Blei (34 pCt.) beigemengt enthalte, wie obige Rechnung oft andeutet, und es ist daher, neben der Gegenwart von metallischem Blei, die Annahme von Subsulfureten für jetzt nothwendig, wiewohl sich durchaus nicht entscheiden lässt, ob allein Pb^2S oder Fe^2S, oder beide vorhanden sind*).

Anhangsweise führen wir hier noch einige Analysen von Bleisteinen auf:

1. Andreasberg. a. krystallisirt, Avenarius; b. Bodemann.
2. Clausthal. (Rastofenstein.) a. porös, Brüel; b. dicht, Bodemann.

---

*) Die Analyse 1. c., zu welcher das Material, wie ich glaube, mit dem von d. identisch war, scheint zuviel Blei gegeben zu haben.

	1. a.	1. b.	2. a.	2. b.
Schwefel	18,13	23,97	22,01	31,38
Blei	61,71	35,68	13,65	8,26
Eisen	17,91	31,55	63,14	58,00
Kupfer	0,77	3,79	0,88	0,90
Zink etc.	1,30	—	—	—
Mangan	0,18	0,25	Ag 0,03	0,02
Antimon	—	1,49	0,13	2,40
	100.	As 1,07	99,84	100,96
		97,80		

Schwefel.

	Berechnet.	Gefunden.	Differenz.
1. a.	20,73	18,13	2,60
b.	25,96	23,97	2,00
2. a.	38,46	22,01	16,45
b.	35,85	31,38	4,47

Von diesen ist namentlich 2. a. interessant, weil bei ihm die Aeq. der Metalle und des Schwefels sich = 7 : 4 verhalten, er also = $RS + 3R^2S$ sein würde, falls er kein Blei beigemengt enthielte.

Die Schlacken (Schlichschlacken) sind schwarz, glänzend, von ebenem oder flachmuschligem Bruch. Ihre Zusammensetzung zeigen folgende Analysen:

1. Von gutem Gange; a. untere schwärzliche, b. obere grünliche Parthie eines Stückes; c. von sehr gutem Gange. Bodemann.
2. Analyse von mir. Spec. Gew. der Schlacke = 3,538.
3. Ulrich.

	1. a.	1. b.	1. c.	2.	3.
Kieselsäure	48,80	53,9	43,13	45,00	47,57
Thonerde	4,62	4,4	4,76	4,62	3,21
Eisenoxydul	36,00	32,0	37,72	35,83	32,28
Manganoxydul	—	—	0,30	—	1,35
Kalk	3,26	5,6	5,77	6,31	5,26
Magnesia	1,24	1,3	0,78	0,75	0,58
Bleioxyd	5,30	4,2	6,32	7,80	3,98
Schwefeleisen	—	—	—	—	1,71
Schwefelzink	—	—	—	—	1,50
Schwefelantimon	—	—	—	—	0,22
	99,22	101,4	98,78	100,31	97,66

Diese Schlacken sind im Allgemeinen Bisilikate. Ihr Silbergehalt beträgt 0,04—0,15 Lth. im Ctr. Sie werden theils beim Verschmelzen zugeschlagen, theils zu Bausteinen geformt.

Das Rösten des Steins, dessen Menge jährlich 35—36000 Ctr. beträgt, geschieht, nachdem er in faustgrosse Stücke zerschlagen worden, in Haufen von 1000—3000 Ctrn. unter eigenen Rösthäusern. Er erhält 3—6 Feuer, liegt im ersten 3—4 Wochen, im zweiten 14 Tage, im dritten und vierten u. s. w. noch kürzere Zeit. Er wird dadurch bläulichgrau, erdig und porös.

Das Steinschmelzen (Schlichsteinschmelzen, Steindurchstechen). Der geröstete Stein wird, auf eine Schicht = 32 Ctr. mit 30 Ctr. Schlichschlacken, 1 Ctr. Roheisen, 4—5 Ctr. Heerd, 2 Ctr. Abstrich und 2 Ctr. Glättfrischschlacken beschickt, und mit Koaks in Krummöfen verschmolzen. Innerhalb 24 Stunden werden 2½ Steinschicht durchgesetzt, und jede derselben liefert 12 Ctr. Werke, 11 Ctr. Stein (vom ersten Durchstechen) und Steinschlacken.

Der so erhaltene Stein vom ersten Durchstechen wird wie der Schlichstein geröstet, und zwar in kürzerer Zeit und in Haufen von 6—700 Ctr. Alsdann wird er ganz so wie der geröstete Schlichstein verschmolzen, und liefert auf jede Schicht 11 Ctr. Werke und 8 Ctr. Stein vom zweiten Durchstechen. Dieser wird noch zweimal in ganz gleicher Art behandelt, und giebt zusammen 13 Ctr. Werke und 18 Ctr. Stein vom dritten und vierten Durchstechen. Nur bei dem letzten Durchstechen lässt man die bleiischen Zuschläge weg, und erhält einen Stein, in welchem sich das Kupfer concentrirt hat, den Kupferstein, der auf der Altenauer Hütte auf Schwarzkupfer verarbeitet wird.

Analysen eines Steins.

1. Vom dritten Durchstechen. Brüel.
2. Vom vierten Durchstechen. (Kupferstein.) Bodemann.

	1.	2.
Schwefel	17,12	15,55
Blei	43,07	32,06
Eisen	8,03	13,15
Kupfer	30,46	34,01
Silber	0,12	0,07
Antimon	0,74	2,67
	99,54	97,51

Wenn die Metalle als Sulfurete vorhanden sind, so ist der Schwefel:

	Berechnet.	Gefunden.	Differenz.
1.	19,25	17,12	2,13
2.	22,13	15,55	6,58

Die bei diesen Arbeiten fallenden Schlacken haben das Ansehen der Schlichschlacke, doch sind sie zuweilen deutlich krystallinisch. Sie werden von Chlorwasserstoffsäure zersetzt.

1. Steinschlacke vom ersten Durchstechen. a. Bodemann; b. Bierwirth.
2. Steinschlacke. Rammelsberg.

	1. a.*)	1. b.**)	2.
Kieselsäure	33,51	34,14	39,79
Thonerde	5,24	3,14	2,48
Eisenoxydul	45,49	37,60	46,44
Manganoxydul	1,24	—	—
Bleioxyd	10,38	18,80	9,17
Kalk	2,14	6,15	2,12
Magnesia	—	0,08	—
Kupferoxydul	0,05	99,91	100.
Kali	0,05		
	97,10		

In diesen Schlacken verhält sich der Sauerstoff der Basen und der Kieselsäure:

$$1.a. = 1 : 1{,}26$$
$$b. = 1 : 1{,}4$$
$$2. = 1 : 1{,}7$$

Sie sind mithin Gemenge von Singulo- und Bisilikaten.

Der Vorgang beim Rösten und Schmelzen des Steins besteht darin, dass bei jenem vorzugsweise ein Theil des Schwefeleisens oxydirt und in Eisenoxyd verwandelt wird, welches beim Schmelzen als Eisenoxydul in die Schlacke geht. Auch das Schwefelblei erleidet zum Theil die schon früher angeführte Zersetzung, zum Theil wird es durch das Eisen zerlegt, und so jedenfalls metallisches Blei erhalten, welches die grösste Menge des Silbers mit sich nimmt. Die bleiischen Zuschläge werden theils durch die Kohle reducirt, theils wirken sie als Bleioxyd auf das Schwefelblei des Steins. Auf diese Weise wird der Stein allmälig ärmer an Blei, und relativ reicher an Kupfer, bis er einen wirklichen Kupferstein darstellt.

*) Nach Abzug von 1,3 Schwefel als FeS.
**) Desgl. 0,21 Schwefel.

Die Raucharbeit, durch welche allein etwa 1000 Mark Silber und 4000 Ctr. Blei und Glätte producirt werden, verarbeitet den Flugstaub (Hüttenrauch), der im Ctr. etwa 45—48 ℔ Blei und 2—3 Loth Silber enthält, und ein Gemenge von Erzschlich, Blei, Kohle und Asche ist. Er wird mit Wasser angefeuchtet, und mit Schlichen des Krätzpochwerks in dem Verhältniss von 2 : 1 gattirt. Diese letzteren werden durch Pochen und Verwaschen des Ofenbruchs (Schur) dargestellt. Zu 3 Rösten fügt man 28 Karren Schlacke (grösstentheils Schlichschlacke), 6 Ctr. Heerd, 2 Ctr. Abstrich, 16 Ctr. gerösteten Rauchstein und 6 Ctr. Eisen, und setzt die Beschickung in einem zweiförmigen Hohofen durch, wobei man 21 Ctr. Werke mit einem Silbergehalt von 4¾ bis 5 Lth. im Ctr., und 20 Ctr. Stein (Rauchstein) (mit 32 ℔ Blei im Ctr.) erhält. Der letztere wird geröstet und beim nächsten Schmelzen zugeschlagen.

Die Probenschliche werden zu 100 Ctr. mit 20 Ctr. Heerd, 24 Ctr. Abstrich, 9 Ctr. Eisen und 132 Ctr. Schlacken (zur Hälfte Schlich-, zur Hälfte Steinschlacken) beschickt, über einem Krummofen verschmolzen, und geben 58 Ctr. Werke und 33 Ctr. Stein.

Einen besonderen Theil der Arbeiten bildet das Abtreiben der Werke und das Frischen der Glätte, wovon beim Silber die Rede sein wird.

Aehnlicher Art ist das Verfahren auf den übrigen Hütten des Ober- und Unterharzes. Man macht auf letzteren den mit Blende, Kupfer- und Schwefelkies gemengten Bleiglanz vom Rammelsberge bei Goslar zu Gute, der zuerst in drei Feuern geröstet wird, worauf man ihn mit geröstetem Stein, bleiischen Vorschlägen und Schlacken verschmilzt. Dabei fallen Werke, welche ein güldisches Silber enthalten, und Bleistein, welcher drei Röstfeuer erhält, und dann so oft als Zuschlag mit den Erzen verschmolzen wird, bis er hinreichend kupferreich erscheint. Dann röstet man ihn, und verschmilzt ihn für sich, wobei er Werkblei und Kupferstein liefert.

Bei dieser letzten Arbeit erzeugt sich aber noch ein besonderes Produkt, die Speise oder Bleispeise, welche sich im Stichheerd zwischen Werkblei und Stein absondert. Nach dem, was S. 53 über die Bildung der Speise im Allgemeinen gesagt ist, entsteht sie in Folge eines Gehalts der Erze an Arsenik, Antimon, Nickel, Kobalt etc.

Auch auf der Victor-Friedrichshütte im Anhalt-Bernburgischen, welche die Erze (Bleiglanz, Fahlerz, Bournonit etc.)

von Neudorf u. s. w. verschmilzt, bildet sich Bleispeise. Folgende Analysen geben Aufschluss über die Zusammensetzung der Bleispeise:

1. Claustháler Hütte. Bodemann.
2. Andreasberger Hütte. Derselbe.
3. Frau Marien-Saigerhütte. Hellgrau, feinkörnig oder blättrig, spröde, spec. Gew. = 7,381. a. Rohe Speise; b. dieselbe nach dem Rösten und Verschmelzen mit Kohle, wobei kupferhaltiges Werkblei fällt; ihr spec. Gew. ist dann = 7,744. Jordan.
4. Sophienhütte. Ahrend.
5. Ockerhütte. Raffinirte Speise. Hampe.
6. Victor-Friedrichshütte. Krystallinisch, blättrig. In meinem Laborat. untersucht.

	1.	2.	3. a.	3. b.	4.	5.	6.
Schwefel	1,48	5,05	7,82	1,87	2,86	1,90	2,04
Arsenik	—	0,13	5,05	14,82	12,98	37,55	29,13
Antimon	30,27	1,24	3,35	2,95	5,21	—	Spur
Eisen	Spur	2,58	68,03	55,57	5,54	0,61	15,74
Kupfer	Spur	0,34	5,68	19,82	44,56	0,48	3,35
Nickel	—	—	6,52	2,95	0,71	59,72	48,85
Kobalt	—	—	1,67	1,90	1,63	?	0,89
Blei	68,16	90,52	0,60	Spur	26,11	—	Spur
Silber	—	0,14	0,003	0,035	0,13	—	Spur
	99,91	100.	98,723	99,915	99,73	100,26	100.

Man sieht hieraus, wie verschieden die Natur der Bleispeise ist, zu der Nr. 1 eigentlich nicht gehört, da dieses Produkt eigentlich ein Hartblei ist, gleichwie Nr. 2 im Ganzen ein Bleisubsulfuret darstellt.

Die Speise Nr. 6 ist nahezu $R^5 As$, und stimmt mit der beim Concentrationsschmelzen armer Kobalterze zu Modum fallenden (s. Kobalt) in der allgemeinen Zusammensetzung überein.

Die nickelhaltigen Bleispeisen werden durch besondre Schmelzprozesse concentrirt (raffinirt); von dieser Art ist Nr. 5, welche ungefähr $Ni^3 As$ ist*).

Die Ofenbrüche der Bleiöfen sind theils Bleiglanz (oft krystallisirt. Vgl. S. 221), theils bleioxydreiche Silikate, die aber

*) S. Jordan: Journ. f. pr. Chem. Bd. 10. S. 421. Von Uslar: Berichte des naturw. Vereins d. Harzes. 1844—46.

gewiss keine constante Zusammensetzung haben. Ein krystallinischer Ofenbruch von der Sohle des Ofens zu Victor-Friedrichshütte, welcher gelbbraun, strahlig erscheint, besteht nach Rienäcker's Analyse (in meinem Laboratorio) aus

Kieselsäure	42,00
Eisenoxydul	40,53
Bleioxyd	13,78
Kalk	3,54
	99,85

und ist demnach ein Bisilikat.

2. Verschmelzung gerösteten Bleiglanzes.

Wenn, wie häufig, der Bleiglanz gemengt mit Schwefelkies, Kupferkies, Zinkblende, Arsenikkies etc. vorkommt, so wird das Erzgemenge geröstet, um Schwefel (Arsenik) zu verflüchtigen und einen Theil Eisen zu oxydiren. Die gerösteten Erze werden dann unter Zuschlag von Schlacken, welche das oxydirte Eisen und überhaupt Basen aufnehmen können, mit oder ohne Zusatz von Eisen verschmolzen.

Von dieser Art sind die Hüttenprozesse, durch welche die Erze des Rammelsbergs bei Goslar auf den Hütten des Communion-Unterharzes (Ocker-Julius-Sophien- und Frau Marien-Saigerhütte) zu Gute gemacht werden*). Ferner diejenigen zu Przibram in Böhmen, vor allem aber die Freiberger.

Die Freiberger Bleiarbeit.

Freiberg ist die Wiege und der Mittelpunkt des sächsischen Berg- und Hüttenwesens; der auf zahlreichen Gruben des Reviers seit Jahrhunderten umgehende Bergbau hat die Anlage wichtiger und grossartiger Vorrichtungen zur Folge gehabt; die 1765 gestiftete Bergakademie wurde die erste Lehranstalt ihrer Art, und der Ruf der wissenschaftlichen und technischen Leiter dieser Anstalten, Gellert's, Charpentier's, Werner's, Freiesleben's, Plattner's u. A. erhob Freiberg zum Rang der ersten Bergwerksstadt der Erde.

Zu den schon längst bestehenden Schmelzhütten, den Muldener Hütten, trat gegen Ende des vorigen Jahrhunderts das Amalgamirwerk zur Halsbrücke, das Muster für alle ähnlichen Anlagen, und bis in die neueste Zeit wurde aus einem Theil der Erze durch Amalgamation der Silbergehalt gewonnen. Seitdem

*) Vgl. die Literatur S. 229.

aber die Extractionsmethoden die Amalgamation verdrängt haben, und seit die Versuche, gewisse Röst- und Schmelzarbeiten in Flammöfen auszuführen, sich bewährt haben, ist in dem Gange der Freiberger Hüttenprozesse eine wesentliche Veränderung eingetreten.

Eine vorzügliche Monographie der älteren Freiberger Hüttenprozesse ist die von K. A. Winkler*). Wir folgen hier, mit Rücksicht auf dieselbe, den Angaben Plattner's in seiner Hüttenkunde, beschränken uns aber auf diejenigen Arbeiten, welche im engeren Sinne die Bleiarbeit heissen.

Die sämmtlichen Erze, welche jetzt auf den Muldener und Halsbrücker Hütten verschmolzen werden, zerfallen in Bleierze, Dürrerze, Kupfererze und Zuschlagerze, und machen ein jährliches Quantum von etwa 500000 Ctr. aus.

Die Bleierze, etwa die Hälfte der gesammten Erzmenge betragend, sind Gemenge, in denen Bleiglanz vorherrscht, während Schwefel- und Arsenikkies, Zinkblende, so wie Quarz, Kalkspath und Schwerspath die Begleiter bilden. Im Durchschnitt enthalten sie 40 pCt. Blei und 0,15 pCt. Silber. Nach ihrem Gehalt und ihren Beimengungen zerfallen sie in Glanze mit wenigstens 30 pCt. Blei, und bleiische Erze mit 15—29 pCt. Blei.

Die Dürrerze, in Quantität und Silbergehalt obenan stehend, sind zum Theil fast nur Gangarten, zum Theil enthalten sie wesentlich Schwefelkies (kiesige Dürrerze) und etwas Bleiglanz. Ihr Silbergehalt wechselt von 0,05 bis zu mehren Prozenten. Die ärmeren, deren Silbergehalt höchstens 0,1 pCt. beträgt, werden den Schmelzprozessen im Flammofen, die reicheren der Bleiarbeit zugetheilt.

Die Kupfererze, der Menge nach nicht bedeutend, führen 1—10 pCt., im Mittel 3 pCt. Kupfer, jedoch zugleich auch Silber. Die silberreicheren, die nicht über 6 pCt. Kupfer führen, gelangen gleichfalls zur Bleiarbeit.

Die Zuschlagerze, deren Menge sehr ansehnlich ist, sind durch Schwefelkies (Arsenikkies) und Zinkblende charakterisirt, ohne jedoch frei von Silber, Blei und Kupfer zu sein. Sie werden nicht an und für sich verhüttet, sondern dienen nur als Zuschlag bei der Roharbeit, um Rohstein zu bilden; daher ihr Name.

Das Rösten. Die für die Bleiarbeit bestimmte Erzmasse besteht aus etwa 80 pCt. Bleierzen (60 pCt. Glanzen, 20 pCt. bleii-

*) Beschreibung der Freiberger Schmelzprozesse. Freiberg 1837.

schen Erzen) und im Uebrigen aus Dürr- und Kupfererzen. Eine solche Beschickung führt 34—38 pCt. Blei und 0,15—0,18 pCt. Silber.

Sie wird in Doppelröstöfen geröstet, deren oberer Heerd eine Muffel bildet, aus welcher die schweflige Säure in Bleikammern geführt und dort in Schwefelsäure verwandelt wird, nachdem sie einen langen Kanal passirt hat, in welchem sich Flugstaub und arsenige Säure absetzen. Der untere Heerd, über welchen die Flamme der zur Feuerung dienenden Steinkohlen schlägt, ist mit zwei seitlichen, der Feuerbrücke gegenüberliegenden Abzugsöffnungen für die Röst- und Ofengase versehen, welche sodann über die Muffel geleitet werden, dort und in einem unterirdischen Kanal, in den sie treten, den Flugstaub absetzen und endlich durch eine hohe Esse in die Luft entweichen. Auf der Muldener Hütte befinden sich 24 solcher Röstöfen in vier parallelen Reihen, so dass immer je 6 Oefen einen gemeinschaftlichen Flugstaubkanal haben.

Durch Fülllöcher bringt man 10 Ctr. Beschickung in die Muffel, welche dort 4 Stunden in dunkler Glühhitze bleibt und dann auf dem unteren Heerd in 4 Stunden gut geröstet wird, wobei die Temperatur höher ist, und die Masse sich etwas ballt. Eine von Plattner eingeführte Schwefelprobe (Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Salpeter, Auslaugen, Fällen mit einer titrirten Auflösung von Chlorbaryum) darf nicht mehr als 4,5 pCt. Schwefel anzeigen.

Das Schmelzen. Das geröstete Erz wird mit in Stadeln oder den erwähnten Oefen geröstetem (zugebranntem) Rohstein von der Bleischlackenarbeit (s. weiterhin), Kalk oder Flussspath und Schlacken der eigenen Arbeit beschickt, indem man auf dem Beschickungsboden den zugebrannten Rohstein, darüber das geröstete Erz, auf dieses silberreichere Dürrerze*) und zu oberst die Zuschläge aufstürzt, und 60 Ctr. Erz, 20 Ctr. Rohstein, 24 Ctr. Flussspath (Kalk) und 80—90 Ctr. Schlacken zu einer Schicht nimmt. Das Verschmelzen erfolgt in Schachtöfen (Sumpföfen), sogenannten Doppelöfen, deren zwei durch eine 6 Zoll starke Scheidewand (Schachtscheider) getrennte Schächte aus Gneis und feuerfestem Thon construirt sind. Jede Abtheilung hat ihre Form, welche 18 Zoll über der Spur und 14 Fuss unter der Gicht liegt. Das Brennmaterial sind Koaks. Man giebt die Gichten so auf,

*) In diesem Fall fügt man bleiische Zuschläge bei.

dass die Schicht in die Brandmauerwinkel, die Kohle an die Stirnwand kommt, und schmilzt mit Nase und dunkler Gicht. Nach je 6 Stunden erfolgt ein Abstich, welcher Werkblei (Speise), Stein (Bleistein) und Schlacken giebt.

Das Werkblei wird in einem Flammofen raffinirt, dann pattinsonirt, bis der Silbergehalt der doppelte ist, und endlich abgetrieben.

Der Bleistein, welcher in Scheiben vom flüssigen Werkblei abgehoben wird, enthält im Durchschnitt 20 pCt. Blei, 10 pCt. Kupfer und 0,2 pCt. Silber. Seine Menge beträgt bei jedem Abstich etwa 2 Ctr. Er hat im Allgemeinen das Ansehen des Harzer Bleisteins. Seine Zusammensetzung ist nach

	1. Lampadius.	2.*) Kersten.	3.**) Plattner.
Schwefel	19,52	21,41	17,55
Blei	25,13	28,26	31,10
Eisen	33,12	32,04	37,47
Kupfer	12,10	11,31	4,81
Nickel (Co)	—	Spur	1,96
Zink	—	0,82	2,75
Silber	0,20	0,20	0,14
Antimon	4,75	3,21	1,00
Arsenik	2,45	1,70	1,28
			C 1,20
	97,27	98,95	99,26

Berechnet man die Metalle als RS und $\acute{Cu}$ ($\overset{'''}{Sb}$, $\overset{'''}{As}$), so ist der Schwefel:

	berechnet.	gefunden.	Differenz.
1.	29,38 pCt.	19,52 pCt.	9,86
2.	28,37	21,41	7,96
3.	31,08	17,55	13,53

Auch die Freiberger Bleisteine gehören mithin zu denen, welche metallisches Blei oder Subsulfurete enthalten, und da sie überhaupt zu den bleiärmeren gehören, so zeigt die Berechnung der Analysen deutlich, dass auch Eisensubsulfuret vorhanden sein müsse. Wenn man Antimon und Arsenik als Sulfide in Abzug bringt, so verhalten sich die At. des Schwefels und der Metalle (Pb, Fe, Cu etc.) in

*) Von Halsbrücker Hütte 1834.

**) Desgl. vom Verschmelzen nickel- und kobalthaltiger Erze.

$$1 = 1 : 1{,}6 = 2RS + 3R^2S$$
$$2 = 1 : 1{,}4 = 3RS + 2R^2S$$
$$3 = 1 : 1{,}8 = RS + 4R^2S$$

Wenn die Beschickung Nickel und Kobalt enthält, so lagert sich zwischen dem Werkblei und Stein eine dünne Schicht Bleispeise ab, welche gelblichweiss, grossblättrig und spröde ist. Sie enthält Eisen, Nickel, Kobalt, Blei (Kupfer, Zink), Arsenik und Schwefel.

Analysen: a. Halsbrücker Hütte; spec. Gew. = 6,75; v. J. 1834. b. Antonshütte. Beide nach Kersten. c. Muldener Hütte, nach Dellmann (in meinem Laborat.).

	a.	b.	c.
Schwefel	1,02	2,20	2,45
Arsenik	20,10	18,40	23,74
Eisen	51,00	37,21	60,49
Nickel }	14,90	22,72	} 6,63
Kobalt }		6,14	
Blei	10,10	11,10	—
Kupfer	1,25	1,10	5,95
Silber	0,05	0,08	99,26
	98,42	98,95	

Durch Rösten und Verschmelzen mit bleiischen Vorschlägen gewinnt man aus ihr Werkblei, Bleistein und eine nickelreichere Speise, welche auf Nickel und Kobalt verarbeitet wird.

Die Bleischlacken (von 100 Ctr. Beschickung etwa 73 Ctr.) enthalten im Durchschnitt 5—6 pCt. Blei und 0,02 Silber. Sie sind schwarz, glänzend, fliessen frisch, und sind, den nachfolgenden Analysen zufolge, hauptsächlich Eisenoxydulsilikat.

	1. Lampadius.	2.*) Kersten.	3. Erdmann.	4.**) Amburger.
Kieselsäure	28,51	30,50	37,30	43,26
Thonerde	5,40	5,10	8,15	5,62
Eisenoxydul	46,10	55,74	40,92	46,95
Bleioxyd	4,12	4,00	7,17	2,00
Baryt	1,00	Mn 2,20	—	—
Kalk	8,31	—	2,66	—
Magnesia	Spur	—	3,00	0,45
Zinkoxyd	3,00	0,85	—	1,91
Kupferoxyd	Spur	—	—	0,25
Schwefel	1,00	—	—	1,26
Schwefelsäure	2,43	98,39	99,20	101,70
	99,87			

*) Vom J. 1834. Spec. Gew. 3,84.
**) In meinem Laboratorio.

	6.	7.
	Durchschnittsproben	
	Halsbr. H.	Muldener H.
	Richter.	
Kieselsäure	28,14	27,05
Thonerde	5,78	6,85
Eisenoxydul	37,23	41,21
Bleioxyd	7,35	3,90
Baryt	3,50	—
Kalk	7,68	8,84
Magnesia	0,63	0,90
Zinkoxyd	7,60	8,62
Kupferoxyd	0,50	1,00
Schwefel	2,47	3,53
	100,88	101,90

Ihren Schwefelgehalt verdanken die Bleischlacken einer Beimengung von Bleistein. Es sind theils Singulosilikate, theils Gemenge von Singulo- und Bisilikaten. Die Durchschnittsproben ergeben*):

Sauerstoff
der Basen und der Säure.

Nr. 5. = 14,68 : 15,01
6. = 15,68 : 14,43 } d. h. = 1 : 1.

Diese sind also Singulosilikate.

Sie werden zur Gewinnung ihres Blei- und Silbergehalts der Bleischlackenarbeit übergeben.

Verändern des Bleisteins. Am Schluss einer Campagne wird der angesammelte Bleistein gepocht und in Oefen geröstet, und dann mit Bleiarbeitsgeschur und Schlacken der eigenen Arbeit in den erwähnten Doppelöfen umgeschmolzen, wodurch Werkblei, ein blei- und silberärmerer veränderter Bleistein und Schlacken erhalten werden.

Analysen von verändertem Bleistein:

1. Von der Bleiarbeit mit Erzrohstein. Plattner.
2. Desgl. mit Schlackenrohstein. Derselbe.
   (Beide von Muldener Hütte.)
3. Von der gewöhnlichen Bleiarbeit auf Halsbrücker Hütte. Derselbe.

---

*) Nach Abzug des Schwefels als RS.

	1.	2.	3.
Schwefel	21,31	19,85	22,85
Blei	20,25	23,29	21,81
Eisen	27,05	36,02	37,20
Kupfer	27,61	15,28	12,94
Nickel	1,01	2,33	0,54
Zink	0,23	0,13	1,44
Silber	0,12	0,12	0,10
Arsenik	0,65	1,25	0,73
Antimon	1,00	0,85	0,72
	99,23	99,12	98,33

Die Berechnung des Schwefels für Sulfurete ergiebt:

	Berechnet.	Gefunden.	Differenz.
1.	26,36	21,31	5,05
2.	30,51	19,85	10,66
3.	29,66	22,85	6,81

Ohne Rücksicht auf beigemengtes metallisches Blei und nach Abzug der Sulfide von Arsenik und Antimon, sind die Atome von

Schwefel und Metall.
1. = 1 : 1,27
2. = 1 : 1,6
3. = 1 : 1,3.

Es sind also Nr. 1 und 3 etwa = $2RS + R^2S$, Nr. 2 = $2RS + 3R^2S$. Der höhere Kupfergehalt unterscheidet sie von den ursprünglichen Bleisteinen.

Bleisteinarbeit. Der veränderte Bleistein wird gepocht, geröstet und in einem Doppelofen zu 110 Ctr. mit 10—15 Ctr. Schlacken derselben Arbeit, 20 Ctr. Glättfrischschlacken und 3 Ctr. Flussspath beschickt, und es wird dieses Quantum in 24 Stunden verschmolzen, wodurch 18—20 Ctr. kupferhaltiges Werkblei und 30 Ctr. Kupferstein nebst Bleisteinschlacken fallen.

Der Kupferstein enthält im Durchschnitt 30 pCt. Kupfer und 0,18 pCt. Silber. Analysen: 1. Von Halsbrücker Hütte. Ihle. 2. Von Antonshütte. Kersten. 3. Ebensolcher, bei Zuschlag von 3½ pCt. Eisen gefallen. Kersten.

	1.	2.	3.
Schwefel	21,00	11,2	9,2
Kupfer	36,20	27,8	33,2
Eisen	15,20	44,0	40,1
Blei	24,80	9,8	7,1
Nickel } Zink }	2,64	4,4	8,2
Silber	0,16	1,7 (Zink } Silber)	1,1
Arsenik	—	1,1	1,1
	100.	100.	100.

Nr. 1 müsste 23,12 Schwefel enthalten, wenn weder regulinisches Metall (Blei, Kupfer) noch Subsulfurete vorhanden wären. Wären weder Kupfer noch letztere zugegen, so enthielte der Stein 11,26 Blei als Sulfuret, 13,54 als Metall. Wären umgekehrt weder Blei noch Subsulfurete in diesem Stein, so müsste man annehmen, dass derselbe 27,76 Kupfer als Sulfuret, und 8,44 im freien Zustande enthielte, was nicht unwahrscheinlich ist.

Die Steine Nr. 2 und 3 enthalten sichtlich Kupfer beigemengt, ihre Analysen erwecken aber gegründete Zweifel, mindestens an der homogenen Natur der untersuchten Substanzen, welche vielleicht aus blei- und eisenhaltigem Kupfer, gemengt mit Kupferstein, bestanden.

Der Kupferstein, dessen weitere Behandlung hierher nicht gehört, wird concentrirt und entweder auf Vitriol verarbeitet, oder, nachdem er mittelst der *Augustinschen* Methode entsilbert worden, auf Schwarzkupfer verschmolzen.

Die *Bleisteinschlacken* sind schwarz, matt, werden von Säuren zersetzt, und bestehen wesentlich aus Eisenoxydulsilikat. Eine von *Brooks* (in meinem Laborat.) untersuchte Probe enthielt:

Kieselsäure	28,05
Thonerde	4,33
Eisenoxydul	61,08
Kalk	3,02
Magnesia	0,85
Bleioxyd	2,67
Kupferoxyd	Spur
Schwefel	nicht best.
	100.

und war also ein Singulosilikat.

Die Bleisteinschlacken gelangen zur Bleischlackenarbeit.

Die Bleischlackenarbeit oder das Verschmelzen der Blei- und Bleisteinschlacken. Um die in den Schlacken enthaltenen Antheile von Blei, Kupfer und Silber zu gewinnen, werden sie mit rohen und gerösteten Zuschlagerzen und silberarmen Dürrerzen in Flammöfen verschmolzen. Dadurch ist die frühere Roharbeit in Wegfall gekommen.

Von den Erzen werden die Zuschlagerze (Kiese) und die kiesigen Dürrerze geröstet, damit die Menge des Steins nicht zu gross werde und der Blendegehalt der Erze den Schmelzgang nicht erschwere.

Das *Rösten* erfolgt in den früher erwähnten Muffelöfen oder

in englischen Röstöfen, die zum Theil auf Gasfeuerung eingerichtet sind. Man röstet 30 Ctr. in 8 Stunden, bis eine Probe höchstens 4,5 pCt. Schwefel nachweist.

Das Schmelzen geschieht, indem 1 Th. geröstetes und 1 Th. rohes Erz mit 4 Th. Bleischlacken beschickt werden, und 30 Ctr. der Beschickung in einen Flammofen mit vertieftem Heerde, dessen Sohle aus Quarzpulver und Rohschlacken besteht, der Art eingetragen werden, dass man durch eine Füllöffnung im Gewölbe zuerst die Schlacken einträgt, darauf das Erz, und, falls es in letzterem an Quarz fehlt, noch 1—2 Ctr. desselben zuschlägt. Nachdem die Masse auseinandergezogen, besonders nahe der Feuerbrücke aber angehäuft und die Arbeitsthür verschlossen ist, schmilzt man bei starker Hitze den Satz in 2½ Stunden ein, rührt die Masse alsdann durch, und setzt das Feuern noch einige Zeit in gleicher Stärke fort. Hierauf entfernt man die Schlacken durch die Arbeitsöffnung, bringt einen neuen Satz in den Ofen, wiederholt die Operation mit einem dritten, und sticht erst dann den Rohstein in vor der Stichöffnung stehende eiserne Pfannen ab. Solcher Abstiche erfolgen zwei bis drei in 24 Stunden. Nach dem Erkalten hebt man den Stein aus den Pfannen und zerschlägt ihn, um ihn sodann zu rösten. Auf diese Art gewinnt man in 24 Stunden etwa 40 Ctr. Rohstein (jede Pfanne nimmt 4½ Ctr. auf).

Der Rohstein ist schwarz, körnig-blättrig, schwach glänzend im Bruch. Er enthält oft Zinkblende sichtlich eingemengt, so wie Krystalle von Magneteisen in Höhlungen.

1. Rohstein von gutem Ofengange. Richter. 2. Vom Verschmelzen der Bleisteinschlacken. Richter. 3. Analyse von Reich.

	1.	2.	3.
Schwefel	23,43	21,81	24,00
Eisen	53,81	51,35	41,30
Blei	7,35	5,69	17,42
Kupfer	3,87	11,33	9,18
Zink	7,65	2,14	1,28
Antimon und Arsenik	0,84	0,73	0,27
Kieselsäure	2,11	Spur	0,50
Natron	—	—	1,56
Sauerstoff und Verlust	—	6,95	4,49
	99,06	100.	100.

Da Nr. 1, wenn man Bisilikat von Eisenoxydul als beigemengte Schlacke abrechnet, 35,86 Schwefel enthalten müsste, falls lediglich Sulfurete vorhanden wären, so ist klar, dass ein Theil

des Eisens (und des Bleis) als Subsulfurete vorhanden sind. Die At. des Schwefels und der Metalle sind = 1 : 1,5, woraus folgt, dass dieser Stein annähernd = $RS + R^2S$ ist.

Die Schlacken dieses Prozesses sind grünschwarz oder braunschwarz, krystallinisch, wenig glänzend, und haben ein spec. Gew. von 3,70 — 3,86. Durchschnittsproben (a) von der Halsbrücker, und (b) von der Muldener Hütte nach Richter:

	a.	b.
Kieselsäure	36,04	34,30
Thonerde	5,38	4,65
Eisenoxydul	42,60	41,96
Zinkoxyd	4,66	7,75
Kalk	6,29	7,45
Magnesia	1,71	1,30
Bleioxyd	1,34	0,98
Kupferoxydul	0,24	0,15
Schwefel	1,47	0,80
	99,73	99,34

Da der Sauerstoff der Basen und der Säure in a = 1 : 1,3, in b = 1 : 1,2 ist, so sind diese Schlacken Gemenge von Singulo- und Bisilikaten.

Je reicher der Rohstein an Schwefelzink ist, um so strengflüssiger ist er; auch lässt er sich um so schwerer zubrennen, und wenn er alsdann mit gerösteten Bleierzen über Schachtöfen verschmolzen wird, so erfolgt die Schmelzung schwerer, und die Produkte sind unreiner. Deshalb hat man versucht, einen möglichst zinkarmen Rohstein dadurch zu bilden, dass man Eisenoxyd, d. h. gut abgeröstete kiesige Erze, und Kohlenklein nebst etwas Flussspath hinzufügte*). In der That zerlegte das Eisen eine gewisse Menge Schwefelzink unter Verflüchtigung des Zinks, was am besten aus der Zusammensetzung des Steins zu ersehen ist, der unter sonst gleichen Umständen ohne (a) und mit (b) Zusatz jener Körper fiel.

	a.	b.
Eisen	36,55	46,54
Zink	13,10	4,65
Blei	9,32	7,98
Kupfer	5,21	6,70

*) Plattner: Berg- u. Hütt. Ztg. 1854. Nr. 11.

Durch diese Modifikation wurde das Schmelzen indessen verzögert und der Verbrauch an Brennstoff erhöht; auch erfolgte die Sonderung des Steins von der durch die eingemengte Kohle dickflüssigen Schlacke nur schwierig. Deshalb hat man später vorgezogen, statt auf diese Art den Zinkgehalt des Rohsteins zu vermindern, die blendereichen Zuschlagerze gleich anfangs vollkommen abzurösten.

Von Nebenprodukten, welche sich bei der Bleiarbeit in Flammöfen in Freiberg bilden, erwähnen wir ausser Bleiglanz folgende, die sich nach beendigter Campagne unter der Ofensohle fanden:

1. Eine blättrige bleigraue Masse, welche nach Plattner enthielt:

Schwefel	17,40		
Kupfer	41,93	= 10,57	Schwefel
Blei	38,60	5,97	
Eisen	0,36	0,20	
Silber	1,10	0,16	
Antimon	0,65	0,26	
	100,04	17,16	

Es ist also im Wesentlichen eine Mischung von 1 At. Bleisulfuret und 2 At. Kupfersulfuret,

$$\acute{\mathrm{P}}\mathrm{b} + 2\acute{\mathrm{C}}\mathrm{u}.$$

Eine solche Mischung im umgekehrten Atomverhältniss ist bekanntlich der Cuproplumbit.

2. Eine gelbliche kupferkiesähnliche Substanz, bestehend aus:

Schwefel	33,33		
Eisen	41,65	= 23,80	Schwefel
Kupfer	20,36	5,14	
Blei	1,71	0,27	
Nickel	1,18	0,65	
Silber	0,09	0,01	
Antimon	0,96	0,38	
	99,28	30,25	

Trotz des Schwefelüberschusses ist es nicht glaublich, dass eine höhere Schwefelungsstufe des Eisens als Sulfuret vorhanden sein sollte.

Bringt man $\acute{\mathrm{F}}\mathrm{e}\overset{'''}{\mathrm{S}}\mathrm{b}$ in Abzug, rechnet Eisen und Nickel einer-

seits, Kupfer, Blei und Silber andererseits zusammen, so ist das Ganze eine isomorphe Mischung,

$$\acute{\mathrm{Cu}} + 5\acute{\mathrm{Fe}},$$

ähnlich manchem Kupferstein.

3. In den Kanälen der Röstöfen hat sich neuerlich eine krystallisirte Verbindung von arseniger Säure und wasserfreier Schwefelsäure gefunden, welche an der Luft schnell zerfliesst, und schon früher von Schafhäutl an den Röstöfen von Svansea in Wales beobachtet wurde. Sie scheint = $\dddot{\mathrm{As}}\dddot{\mathrm{S}}$ zu sein*).

4. In dem Lufterhitzungsapparat eines Gasflammofens der Muldener Hütte fand sich eine amorphe braungelbe Masse. Eine von Plattner mir mitgetheilte Probe gab mir:

Kieselsäure	31,82
Bleioxyd	34,93
Zinkoxyd	27,15
Eisenoxydul	3,80
Kalk	0,71
Magnesia	0,39
Antimon, Arsenik	0,60
	99,40

Es scheint ein Bisilikat von Blei- und Zinkoxyd zu sein.

Die Zusammensetzung der Freiberger Ofengase ist schon vor längerer Zeit von Kersten untersucht worden. Sie stehen meist an der Grenze der Brennbarkeit.

Ausser den hier geschilderten Prozessen sind noch diejenigen auf den Freiberger Hütten von Wichtigkeit, welche die Gewinnung des Kupfers und Silbers zum Zweck haben: das Concentriren des Kupfersteins, die Darstellung von Schwarz- und Garkupfer, die Extraction des Kupfersteins, das Pattinsoniren und Abtreiben des Werkbleis, das Feinbrennen des Blicksilbers, das Frischen der bleiischen Abtreibeprodukte, das Saigern des Frischbleis und das Raffiniren der Bleispeise (welche gepocht, geröstet, dann mit Zuschlag von Arsenikkies und kieselreichen Schlacken verschmolzen wird, und dabei Raffinatspeise und Stein liefert)**).

---

*) Journ. f. pr. Chem. Bd. 23. S. 298.

**) Lorenz, Stammbaum der Freiberger Hüttenprozesse. Freiberg 1861.

KUPFER.

Chemisch reines Kupfer kann man durch Reduktion von Kupferoxyd mittelst Wasserstoffgas erhalten. Indessen kommt auch im Grossen dargestelltes Kupfer vor, welches fast ganz rein ist. (S. die Analysen von Kupfersorten beim Gaarkupfer.) Zu diesem gehört z. B. das russische Kupfer, besonders das raffinirte.

Die dem Kupfer eigenthümliche rothe Farbe zeichnet dies Metall vor allen anderen aus. Es findet sich krystallisirt in Formen des regulären Systems. Es hat lebhaften Glanz, ist gleich dem Golde in sehr dünnen Blättchen mit grüner Farbe durchsichtig, und zeigt sich geschmeidiger und dehnbarer als das Eisen, welche Eigenschaften um so mehr hervortreten, je reiner es ist, daher man sie besonders von denjenigen Kupfersorten fordert, welche als dünnes Blech mit Gold oder Silber plattirt werden. Die beim Hämmern und Walzen eintretende Sprödigkeit verschwindet durch Erhitzen (bis zum Schmelzpunkt des Zinns) um so früher, je reiner das Metall ist. Nach einigen Angaben soll das Kupfer vor dem Schmelzen so spröde sein, dass es sich pulvern lasse. Wiewohl dies beim Schwarzkupfer der Fall ist, so verdient es doch eine nähere Prüfung, ob auch reines Kupfer ein gleiches Verhalten zeigt. Sein specifisches Gewicht ist von Marchand und Scheerer genauer untersucht worden. Sie fanden das galvanisch gefällte = 8,914; das geschmolzene = 8,921; das krystallisirte = 8,940; das durch starken Druck zusammengepresste = 8,931; als Draht = 8,939—8,949; das zu dünnem Blech gewalzte und gehämmerte = 8,952. Aehnliche Versuche haben Dick und O'Neill angestellt, namentlich hinsichts der Veränderungen, welche die Dichte des Kupfers bei verschiedener Art des Erkaltens, gleichwie beim Hämmern und Anlassen erfährt*).

Beim Erhitzen dehnt es sich stärker aus als Eisen, weniger stark als Zink. Von 0 bis 100° beträgt die lineare Ausdehnung 0,0017. Es läuft mit Farben an, überzieht sich mit einer dünnen hochrothen Schicht von Kupferoxydul, und schmilzt in lebhafter Rothglühhitze. Es fliesst dünn, zeigt eine eigene grüne Farbe und erstarrt rasch. Beim Ausgiessen in Formen dehnt es sich aus, es steigt in der Form. Diese Erscheinung kommt bei reinem und unreinem Kupfer vor; bei jenem rührt sie wahrschein-

*) S. Percy. Bd. 1. S. 280.

lich von dem Eintritt einer krystallinischen Bildung der Masse her. Durch diese Eigenschaft wird es aber undicht, namentlich, wenn es sehr heiss in die Formen gelangt. Giesst man reines Kupfer bei der richtigen Temperatur aus, so steigt es nicht, sondern zieht sich im Gegentheil zusammen. Reines Kupfer, welches auch frei von Kupferoxydul ist, zeigt die Erscheinung des Sprüzzens, d. h. während der Abkühlung des flüssigen Metalls wird ein Theil in Gestalt feiner Körner in die Höhe geworfen (Sprützkupfer). Es scheint dies eine Folge von absorbirter Luft (wie beim Silber, wo Sauerstoff das Spratzen hervorbringt) zu sein.

Die Erscheinungen beim Ausgiessen des Kupfers sind von grosser Bedeutung für die technische Anwendung des Metalls, von welchem man Zähigkeit und homogene Beschaffenheit namentlich für Draht und plattirte Gegenstände verlangt. Deshalb hat man sich vielfach mit diesem Gegenstand beschäftigt*).

Stölzel**) findet, dass blasenfreies dichtes Kupfer nur dann erhalten wird, wenn man das unter einer Kohlendecke geschmolzene Metall in geschlossene Formen giesst, d. h. die Luft abhält. Er bestätigt, dass das Steigen in den Formen vermieden wird, wenn man beim Schmelzen keine zu hohe Temperatur anwendet, und die Formen langsam abkühlen lässt. Unter einer Kochsalzdecke geschmolzenes Kupfer ist zwar dicht, aber spröde. Enthält es in diesem Fall eine Spur Schwefel, so sprützt es beim Ausgiessen stark, so dass diese Erscheinung hier wohl nicht von absorbirter Luft herrührt.

Dick***) hat eine Reihe von Versuchen mit geschmolzenem Kupfer angestellt, und gefunden, dass reines (galvanisch gefälltes) Kupfer, unter Kohle geschmolzen, in der Form nicht steigt, sondern vielmehr einsinkt, und niemals Hohlräume oder Blasen in seiner Masse zeigt. Um aber das Kupfer von dieser Beschaffenheit zu erhalten, ist es, wie schon oben bemerkt, nöthig, die Luft abzuhalten, weshalb man die Form bedeckt, mit Leuchtgas füllt, und das Metall durch den austretenden Gasstrom eingiesst. Schon etwas feines Kohlenpulver in der Form genügt, um einen blasenfreien Guss zu erhalten. Ist aber die Form mit Luft erfüllt, so steigt selbst ein unter Kohle geschmolzenes reines Kupfer in der Form und wird blasig. Es scheint also, dass das Steigen

*) Früher schon Mushet. Journ. f. pr. Chem. Bd. 5. S. 124.

**) Dingler's Journ. Bd. 154.

***) Phil. Mag. 1856. Juni.

und Blasigwerden Folge der oxydirenden Wirkung des atmosphärischen Sauerstoffs sei, wiewohl es immer denkbar bleibt, dass geschmolzenes Kupfer Luft absorbirt, nicht aber kohlenstoffhaltige Gase, worüber weitere Versuche mit reinem Kupfer entscheiden müssen. Andererseits soll selbst galvanisch gefälltes Kupfer 0,03 pCt. Schwefel enthalten, und wenn das Metall beim Schmelzen etwas Kohlenstoff aufnähme, so würde allerdings eine Gasentwicklung von schwefliger Säure und Kohlenoxyd oder Kohlensäure möglich sein.

Nach Russell und Matthiessen*) ist jedes käufliche gegossene Kupfer blasig. Beide bestätigen die Angaben von Dick über das Verhalten des Kupfers beim Ausgiessen. Sie leiteten durch flüssiges reines Kupfer verschiedene Gase, und fanden, dass es nur dann blasig wird, wenn Sauerstoff oder Luft das unter Kohlen geschmolzene Metall durchströmt, woraus sie schliessen, dass Kohlenoxyd die Ursache des Blasigwerdens sei. Dies trete auch ein, wenn man geschmolzenes Kupfer mit Kohlenpulver überschütte oder Leuchtgas darauf blase. Sie glauben, dass das Kupferoxydul des Kupfers durch die Berührung mit Kohle reducirt werde und Kohlenoxyd bilde.

Diese Annahmen würden mithin zu dem weiteren Schluss führen, dass beim Schmelzen des Kupfers, sowohl an und für sich, als auch beim Durchleiten von Luft, Kupferoxydul entsteht, denn in reinem (galvanisch gefälltem) Kupfer ist dasselbe nicht enthalten. Dabei ist es aber schwer zu begreifen, wie dies in der ganzen Kupfermasse aufgelöste Oxydul durch die Kohlendecke der Oberfläche reducirt werden soll; die Ursache der Gasentwicklung muss im Gegentheil im Innern der Kupfermasse gesucht werden, d. h. doch nur in einem Kohlenstoffgehalt des Kupfers selbst.

In trockner Luft verändert sich das Kupfer nicht; in feuchter und kohlensäurehaltiger überzieht es sich nach längerer Zeit mit einer grünen Schicht von wasserhaltigem kohlensaurem Kupferoxyd. Nur das feinzertheilte Metall, welches man durch Reduktion des Oxyds in Wasserstoffgas erhält, verwandelt sich an der Luft bald in Kupferoxyd. Beim Glühen an der Luft oxydirt es sich allmälig, zuerst zu rothem Oxydul, dann zu schwarzem Oxyd (Kupferasche, Kupferhammerschlag), welches letztere auch entsteht, wenn Kupfer in der Weissglühhitze mit grüner Flamme verbrennt.

*) Pogg. Ann. Bd. 115. S. 637.

Von Salpetersäure oder Königswasser wird es leicht aufgelöst; eben so von Schwefelsäure, wenn sie concentrirt und heiss ist. Chlorwasserstoffsäure greift es nicht an, wenn der Luftzutritt ausgeschlossen ist. Bei Gegenwart von Luft aber haben selbst sehr schwache Säuren eine auflösende Wirkung auf das Metall. Glühendes Kupfer zersetzt Wasserdämpfe fast gar nicht.

Das Aequivalent des Kupfers ist = 31,7 und wird mit Cu bezeichnet.

Das Kupfer verbindet sich mit dem Sauerstoff in zwei genau bekannten Verhältnissen, zu Oxydul und Oxyd, in denen sich die Sauerstoffmengen = 1 : 2 verhalten, hat aber ausserdem noch eine niedrigere Oxydationsstufe (H. Rose's Quadrantoxyd), so wie ein oder mehre höhere Oxyde.

Kupferoxydul, aus 2 At. Kupfer und 1 At. Sauerstoff bestehend, $\dot{C}u$ = 88,8 Kupfer und 11,2 Sauerstoff. Kommt als Rothkupfererz in der Natur vor, und kann durch Glühen von 5 Th. Kupferoxyd mit 4 Th. Kupferfeile, oder von Kupferchlorür mit kohlensaurem Natron und Auslaugen mit Wasser, oder von 24 Th. wasserfreiem schwefelsaurem Kupferoxyd mit 29 Th. Kupferfeile in verschlossenen Gefässen dargestellt werden. Auch durch vollständiges Abrösten sehr reiner Kupfersteine oder beim Schmelzen von Kupfer im Spleissofen erhält man es mit den Eigenschaften des Rothkupfererzes. Auf nassem Wege bildet es sich, wenn Kupferoxydsalze mit reducirenden Stoffen in Berührung kommen, z. B. wenn man eine Kupfervitriolauflösung mit Zucker und dann mit Kali versetzt, wo es beim Stehen oder Erhitzen sich absondert. Kupferne Gegenstände, welche lange Zeit in feuchter Erde vergraben lagen, sind an der Oberfläche in grünes kohlensaures Kupferoxyd, und unter diesem in Kupferoxydul verwandelt.

Es bildet dunkelrothe Krystalle, welche dem regulären System angehören, ein rothes Pulver, welches bei sehr feiner Zertheilung (wie bei dem aus Flüssigkeiten gefällten) orange erscheint. Es wird von verdünnter Schwefelsäure in Kupferoxyd und Kupfer zersetzt, wobei ersteres sich auflöst; Chlorwasserstoffsäure bildet eine farblose Auflösung von Kupferchlorür, welches durch Zusatz von Wasser als weisses Pulver niederfällt. Salpetersäure löst es unter Verwandlung in Kupferoxyd auf. Es giebt mit den Säuren eine Reihe von Salzen, die aber zum Theil leicht zersetzbar sind. Ammoniak bildet mit denselben eine farblose Auflösung, welche indessen bei Luftzutritt durch Entstehung von Kupferoxyd sehr schnell sich blau färbt.

Mit den Glasflüssen liefert es farblose Gläser, welche beim erneuerten Erhitzen dunkelroth werden, indem sich ein Theil Kupferoxydul im festen und feinzertheilten Zustande aussondert, eine Erscheinung, welche sich vor dem Löthrohr sehr gut verfolgen lässt. Von Kupferoxydul gefärbtes rothes Glas, welches wegen der Intensität seiner Farbe nur zum Ueberfangen von weissem Glase benutzt wird, stellt man dar, wenn der Glasmasse Kupferoxyd und reducirende Stoffe, wie Zinn, Eisenpulver, Hammerschlag zugesetzt werden, oder wenn man Kupferhammerschlag, der oft grösstentheils Oxydul ist, allein oder mit Zinnasche zusammen anwendet.

Kupferoxydul ist ein Gemengtheil des übergaaren Kupfers, wovon weiter unten die Rede sein wird. Es verbindet sich mit Bleioxyd zu einer leichtflüssigen die Tiegel schnell angreifenden Masse.

Kupferoxyd, aus 1 At. Kupfer und 1 At. Sauerstoff bestehend, $\dot{C}u$ = 79,86 Kupfer und 20,14 Sauerstoff. Es findet sich gleichfalls in der Natur (neuerlich in Nordamerika in grösseren Massen ganz rein), und kann leicht durch Glühen von kohlensaurem oder salpetersaurem Kupferoxyd erhalten werden. Mit Wasser bildet es ein blaues Hydrat, welches beim Zusatz von Alkalien zu einem Kupferoxydsalze niederfällt, aber schon beim Erhitzen mit der Flüssigkeit wasserfrei wird.

Das Kupferoxyd ist ein schwarzes Pulver, welches in der Glühhitze sich nicht verändert, durch Wasserstoff, Kohle, Kohlenoxyd leicht reducirt wird, sich in Säuren mit blauer oder grüner Farbe auflöst, und diese auch Glasflüssen mittheilt. Seine Salze lösen sich in Ammoniak mit intensiv blauer Farbe auf. Aus ihren Auflösungen wird das Kupfer durch metallisches Eisen niedergeschlagen.

Mit Bleioxyd (Bleiglätte) schmilzt Kupferoxyd nach Berthier sehr leicht zusammen; die Masse wirkt nicht so angreifend auf die Tiegel, wie die Kupferoxydul enthaltende. Je 1 At. von beiden liefert eine dichte körnige, glänzend schwarze, im Innern braunrothe Substanz; bei 2 At. Bleioxyd ist sie krystallinisch, glänzend dunkelbraun. Wahrscheinlich enthalten diese Produkte Kupferoxydul. Nach Karsten geben Kupferoxyd und metallisches Blei, bei Luftausschluss erhitzt, bei Ueberschuss des letzteren eine Verbindung von Kupferoxydul und Bleioxyd, bei sehr viel Blei tritt selbst eine Reduktion eines Theils Kupfer zu Metall ein.

Nach *Berthier* giebt eine Mischung von 2 At. *Kupferoxyd* und 1 At. *Blei* ein Kupferkorn und ein sehr leichtflüssiges Gemenge von Kupferoxydul und Bleioxyd; bei 3 At. $\dot{Cu}$ und 2 At. Pb erfolgt eine metallische Legirung von Kupfer mit 6,8 pCt. Blei, und eine der vorigen ähnliche Masse; bei 2 $\dot{Cu}$ und 3 Pb erhält man einen Regulus aus 33 Blei und 67 Kupfer und ein 8 pCt. $\dot{\bar{Cu}}$ enthaltendes Bleioxyd.

Metallisches Kupfer und *Bleioxyd* wirken ebenfalls auf einander. Nach *Berthier* verwandelt letzteres das Kupfer stets nur in Kupferoxydul, wird aber niemals vollständig reducirt; stets erhält man eine Legirung von Kupfer und Blei.

Schwefelsaures Kupferoxyd (Kupfervitriol, blauer Vitriol), $\dot{Cu}\dddot{S}$, das einzige Kupfersalz, welches im Grossen bei metallurgischen Operationen dargestellt wird. Vollkommen rein durch Auflösen von Kupferoxyd in verdünnter Schwefelsäure oder durch Kochen von reinem Kupfer mit concentrirter Säure, Zusatz von Wasser, Abdampfen und Krystallisiren darstellbar. Der Kupfervitriol wird im Grossen auf mehrfache Art erhalten. Man erhitzt Kupferbleche in einem Flammofen, verschliesst die Züge, und wirft Schwefel darauf; das entstehende Kupfersulfuret oxydirt man alsdann durch Luftzutritt, trägt die Masse in einen Kessel mit heissem Wasser, setzt etwas Schwefelsäure hinzu, und dampft die geklärte Auflösung zur Krystallisation ab. Oder man gewinnt ihn durch Auslaugen gerösteter Kupfersteine gleichwie bei der neueren Silberextraction, oder beim Affiniren des Goldes und Silbers (s. Gold) oder endlich durch Abdampfen von sogenannten Cementwässern, d. h. Grubenwässern, welche durch Oxydation von Kupferkies schwefelsaures Kupferoxyd aufgelöst enthalten.

Das krystallisirte Salz erscheint in schön blauen Krystallen des eingliedrigen Systems, welche 5 At. Wasser enthalten, sich in 4 Th. kalten Wassers auflösen, bei 100° 4 At., bei 200° sämmtliches Wasser verlieren, und das wasserfreie Salz als weisses Pulver geben, welches an der Luft sich wieder blau färbt.

Da das Kupferoxyd mit Eisenoxydul und Zinkoxyd isomorph ist, so enthält der käufliche Kupfervitriol gewöhnlich etwas von diesen Oxyden. Einen stark eisenhaltigen kann man durch mässiges Glühen bei Luftzutritt bis zu einem gewissen Grade reinigen; beim Auflösen bleibt dann Eisenoxyd zurück. In starker Glühhitze wird er aber selbst zersetzt, es entwickelt sich schweflige Säure und Sauerstoff, und Kupferoxyd bleibt übrig.

Schwefelkupfer. Es giebt zwei Schwefelungsstufen, welche dem Oxydul und Oxyd proportional sind.

1. **Kupfersulfuret**, 2 At. Kupfer und 1 At. Schwefel, $\acute{\bar{Cu}}$, aus 79,86 Kupfer und 20,14 Schwefel bestehend. Nur diese Verbindung ist für den Metallurgen von Wichtigkeit, und sie ist deshalb im Nachfolgenden schlechthin als Schwefelkupfer bezeichnet. Sie kommt im Mineralreiche nicht blos für sich als Kupferglanz (Kupferglaserz) vor, gewöhnlich etwas Schwefeleisen enthaltend, sondern macht auch einen Bestandtheil des Buntkupfererzes, Kupferkieses, der Fahlerze, des Bournonits, Silberkupferglanzes u. s. w. aus. Sie ist es, welche sich immer bildet, wenn Kupfer und Schwefel sich in der Hitze verbinden, und sie kann daher leicht durch Zusammenschmelzen beider, oder auf die vorher beim Kupfervitriol angeführte Art dargestellt werden (dünnes Kupferblech oder Draht verbrennen in Schwefeldämpfen mit vielem Glanz, wobei die Verbindung schmilzt). Sie ist es ferner, welche einen Bestandtheil aller Kupfersteine und vieler Bleisteine, auch des Schwarzkupfers bildet.

Das Kupfersulfuret ist dimorph, indem es als Kupferglanz im zweigliedrigen, künstlich dargestellt im regulären System krystallisirt. Die Farbe ist schwarz oder schwarzgrau. In verschlossenen Gefässen geglüht, schmilzt es, erleidet aber sonst keine Veränderung.

Beim Rösten wird es zerlegt; es entwickelt sich schweflige Säure, und es entsteht ein Gemenge von Kupferoxyd und schwefelsaurem Kupferoxyd. Durch stärkere Hitze wird das letztere weiter zersetzt, und es bleibt zuletzt nur Kupferoxyd übrig.

Wenn aber die Röstung unterbrochen wird, während noch Schwefelkupfer unzersetzt ist, und das Ganze zum Schmelzen erhitzt wird, oder wenn überhaupt die geröstete, schwefelsaures Kupferoxyd enthaltende Masse bei Gegenwart von Kohle geschmolzen wird, wodurch sich jenes zu Schwefelkupfer reducirt, so **erfolgt durch die gegenseitige Einwirkung des Schwefelkupfers und des Kupferoxyds die Bildung von metallischem Kupfer.** Auf diesem Verhalten beruht grossentheils die Darstellung von Kupfer (Schwarzkupfer) beim Verschmelzen gerösteter Kupfersteine. $2\dot{Cu} + \acute{\bar{Cu}} = 4Cu + \ddot{S}$. Da bei einem grösseren Verhältniss von Kupferoxyd auch Kupferoxydul sich bilden kann, indem $6\dot{Cu} + \acute{\bar{Cu}} = 4\dot{\bar{Cu}} + \ddot{S}$, so ist es erklärlich, weshalb der Gaarrost der Kupferarbeit zuweilen fast ganz aus Kupferoxydul besteht.

Bei dieser Gelegenheit ist auch das Verhalten des **schwefelsauren Kupferoxyds** zu **Kohle** in der Hitze zu erwähnen. Bei dunkler Rothglühhitze entwickeln sich gleiche Volume Kohlensäure und schwefliger Säure, und es bleibt metallisches Kupfer. Bei Anwendung starker Glühhitze waltet die Kohlensäure vor, der Rückstand enthält Schwefelkupfer, und zwar um so mehr, je schneller und stärker erhitzt wurde.

Schwefelkupfer und **metallisches Blei** zersetzen sich nicht; wenn ersteres aber Schwefelsilber enthält, so geht dies in das Blei über, obwohl nicht vollständig, während sich Schwefelblei bildet. Auch **Schwefelblei** und **Kupfer** zersetzen sich in der Hitze nur zum Theil, indem eine Legirung von Blei und Kupfer und ein Gemenge von Schwefelblei und Schwefelkupfer entsteht. **Bleioxyd** (Bleiglätte) und **Schwefelkupfer** schmelzen leicht zusammen, und während sich schweflige Säure entwickelt, entsteht metallisches Blei und ein glasiges röthliches Gemenge von Kupferoxydul und Bleioxyd, $\acute{\mathrm{Cu}} + 3\dot{\mathrm{Pb}} = 3\mathrm{Pb} + \dot{\mathrm{Cu}} + \ddot{\mathrm{S}}$. Aber nur, wenn die Menge des Bleioxyds 25 mal so viel beträgt als die des Schwefelkupfers (1 At. : 20 At.), erfolgt nach Berthier reines Blei, in allen anderen Fällen bleibt ein Theil des Schwefelkupfers unzersetzt. War das Schwefelkupfer silberhaltig, so geht das Silber hierbei in das reducirte Blei über. Nach Percy*) geben 1 Th. Kupfersulfuret und 5 Th. Bleioxyd 1,1 Th. eines Regulus, der 5,5 pCt. Kupfer enthält, ausserdem einen Stein und eine aus Bleioxyd und Kupferoxydul bestehende Schlacke; bei einem Gewichtsverhältniss von 1 : 20 wird eine rothbraune Schlacke neben 3,94 Th. eines Regulus mit 5,8 pCt. Kupfer erhalten; bei dem Verhältniss von 1 : 25 endlich beträgt der Regulus 4,22 Th., und enthält 5,16 pCt. Kupfer. Hieraus folgt, dass schon bei der 20fachen Menge Bleioxyd der Schwefel als schweflige Säure vollständig entweicht. **Schwefelblei** (Bleiglanz) und **Kupferoxyd**, in dem Verhältniss von je 1 At. geschmolzen, geben nach Berthier einen aus Schwefelblei und Schwefelkupfer bestehenden Stein, und ein glasiges rothes Gemenge von Bleioxyd und Kupferoxydul. Bei 2 At. Kupferoxyd ist die Menge des ersteren geringer, und bei starkem Erhitzen erfolgt ein Kupferregulus; bei 3 At. Kupferoxyd entsteht reines metallisches Kupfer und nur ein rothes Gemisch aus Bleioxyd und Kupferoxydul. Bei noch mehr Kupferoxyd erhält man ausser beiden noch Schwefelkupfer. Etwas ab-

*) Metallurgie. Bd. 1. S. 263.

weichend fand Percy*) das Verhalten beider Körper. Je ein Atom derselben gab ihm eine schwarze Schlacke und einen grauen Kupferbleiregulus mit 47 pCt. Kupfer; 3Ću : 2PbS lieferten eine braunrothe Schlacke und einen röthlichgrauen Regulus mit 71 pCt. Kupfer; 2Ću : PbS gaben eine rothe Schlacke, einen graurothen Stein und einen eben solchen, spröden Regulus mit 97 pCt. Kupfer; aus 3Ću : PbS und 4Ću : PbS resultirten eine braunrothe Schlacke und ein Kupferregulus mit 97 und 99 pCt. Kupfer. Schwefelblei wird auch von metallischem Kupfer zersetzt. Nach Fournet entsteht aus gleichen At. beider ein Bleiregulus und ein aus Schwefelblei und Schwefelkupfer bestehender Stein; bei 2 At. Kupfer zersetzt sich aber der Bleiglanz vollständig, und metallisches Blei und Schwefelkupfer sind die Resultate.

Schwefelkupfer wird von metallischem Eisen nur theilweise zersetzt; Berthier erhielt aus einem Gemenge beider in dem Verhältniss von je 1 At. etwas Kupfer und einen dem Buntkupfererz ähnlichen Stein. Fournet erhielt unter gleichen Verhältnissen einen aus zwei Theilen bestehenden Regulus; zu unterst sprödes rothes eisenhaltiges Kupfer; darüber sprödes weisses kupferhaltiges Eisen. Beide waren von einem dunkelrothen feinkörnigen aus Schwefelkupfer und Schwefeleisen bestehenden Stein bedeckt. Nach Baker**) erfolgt beim Zusammenschmelzen von je 1 At. Schwefelkupfer und Eisen ein Stein und ein aus $\frac{1}{3}$ Eisen und $\frac{2}{3}$ Kupfer bestehender Regulus; bei der doppelten Menge Eisen entstehen dieselben Produkte, nur ist der Regulus spröde und röthlichgrau; bei einer noch grösseren Menge Eisen, bis zu 4 At., war das Produkt im Ganzen nur eine rothgraue Masse, in welcher sich einzelne Kupfertheilchen unterscheiden liessen. Es bestätigen also diese Versuche, dass das Kupfersulfuret von Eisen nur theilweise zersetzt wird, und dass das eisenhaltige Kupfer mit der Masse des Schwefelkupfereisens zusammenschmilzt. Umgekehrt geben Schwefeleisen und metallisches Kupfer ein graues sprödes Eisen und einen Schwefelkupfer enthaltenden Stein.

Kupfersulfuret wird von Wasserdämpfen in der Glühhitze, wie schon Regnault fand, nur wenig zersetzt. Im Weissglühen ist jedoch die Zersetzung fast vollständig, es bleibt metallisches

---

*) A. a. O. S. 257.

**) Ebendas. S. 260.

Kupfer, und der Sauerstoff erzeugt schweflige Säure, welche mit dem Schwefelwasserstoff theilweise Schwefel und Wasser bildet.

2. *Kupferbisulfuret*, 1 At. Kupfer und 1 At. Schwefel, Ću. Diese Verbindung entsteht bei der Fällung von Kupferoxydauflösungen durch Schwefelwasserstoffgas als schwarzer sich leicht oxydirender Niederschlag. In der Hitze verliert sie die Hälfte des Schwefels und verwandelt sich in Kupfersulfuret.

Schwarzkupfer oder Rohkupfer. Gaarkupfer.

Das metallische Kupfer, welches beim Verschmelzen der meisten Kupfererze erhalten wird, ist in Folge seiner unreinen Beschaffenheit an sich noch nicht brauchbar. Es führt den Namen *Schwarzkupfer* oder *Rohkupfer*, ist aber nicht dem Roheisen analog, insofern es keine Verbindung von Kupfer und Kohle ist. Es enthält zuweilen nur 70 pCt., gewöhnlich aber 85—95 pCt. Kupfer, ausserdem Eisen, Blei, Silber, Zink, Nickel, Kobalt, Antimon, Arsenik und Schwefel (zuweilen kleine Mengen Kohle?). Da diese Beimischungen fast sämmtlich die Geschmeidigkeit und Festigkeit des Kupfers vermindern, so ist es sehr spröde, körnig im Bruche, und von unreiner Farbe. Das Schwarzkupfer muss daher von diesen fremden Stoffen befreit werden; dies geschieht durch einen oxydirenden Schmelzprozess in Heerden oder Flammöfen, das *Gaarmachen*. Er liefert das *Gaarkupfer*. Um aber unreines Kupfer gaar zu machen, muss diese Oxydation, bei welcher Schwefel und die fremden Metalle sich oxydiren, so lange fortgesetzt werden, bis selbst ein Theil des Kupfers sich oxydirt hat. Das entstehende Kupferoxydul geht zum Theil in die Schlacke, zum Theil löst es sich in dem flüssigen Kupfer auf. Ein solches kupferoxydulhaltiges Kupfer ist indessen noch keineswegs brauchbar; es ist in Folge des Kupferoxydulgehalts kaltbrüchig, und heisst *übergaares Kupfer*. Es wird deshalb nochmals unter Kohlen eingeschmolzen, um das Oxydul zu reduciren, und heisst dann *hammergaares Kupfer*. Wo, wie in England, der Kupferprozess in Flammöfen ausgeführt wird, folgen diese Arbeiten unmittelbar auf einander, während sie in Deutschland u. s. w. getrennt vorgenommen werden.

Die Wirkung jedes einzelnen der im Rohkupfer vorkommenden Stoffe, welche beim Gaarmachen nie ganz vollständig abgeschieden werden, auf die Festigkeit des Metalls ist noch nicht genau ermittelt; man weiss blos, dass nicht alle in gleichem Grade nachtheilig wirken, und dass die Wirkung eines jeden in

einer gewissen Temperatur vorzugsweise bemerkbar wird. Nur das ist ausgemacht, dass sie sämmtlich die Festigkeit des Kupfers in der Glühhitze mehr als in niederen Temperaturen beeinträchtigen, es mithin mehr roth- als kaltbrüchig machen. Sie sind es, wodurch das Kupfer bei der Bearbeitung unter dem Hammer so hart und spröde wird, dass es wiederholt ausgeglüht werden muss.

Schwefel kommt nur im Schwarzkupfer, nie, nach Karsten, im hammergaaren Kupfer vor.

Eisen findet sich in fast allen Kupferarten; schon sehr kleine Mengen sollen das Kupfer sehr roth- und kaltbrüchig machen, was indessen noch der Bestätigung bedarf.

Zink scheint die Eigenschaften des Kupfers bei gewöhnlicher Temperatur wenig zu verändern, aber schon ein Gehalt von 0,6 pCt. verursacht, dass es in der Glühhitze unter dem Hammer Kantenrisse bekommt.

Zinn und Wismuth haben dieselbe Wirkung schon bei 0,25 pCt., während 0,3 pCt. das Metall noch nicht in merklichem Grade kaltbrüchig machen. Nach Percy findet sich Wismuth nicht selten im Kupfer, und nach Field sollen fast alle geschwefelte Kupfererze wismuthhaltig sein*). Levol fand in einem australischen Kupferzain 0,144 pCt. Wismuth, welches das Gaarmachen erschwerte.

Silber scheint durchaus nicht nachtheilig zu sein, wenigstens hat es in einer Menge von 0,8 pCt. keinen irgendwie schädlichen Einfluss, der sich auch bei seiner Geschmeidigkeit nicht voraussetzen lässt.

Blei hingegen ist eine sehr schädliche Beimischung und bewirkt sowohl Roth- wie Kaltbruch, obwohl jenen in etwas höherem Grade. Schon 1 pCt. macht das Kupfer zur Bearbeitung in den verschiedensten Temperaturen unbrauchbar; 0,3 pCt. veranlassen Rothbruch, und 0,1 pCt. bewirkt wenigstens, dass es zu feinem Blech und Draht untauglich ist. Da alle sogenannten Saigerkupfer etwas Blei enthalten, so gehören sie hiernach zu den schlechteren Sorten.

Nickel findet sich in vielen Gaarkupfern, die von Kupferschiefern herstammen, zu 0,2—0,3 pCt. Es scheint nicht nachtheilig zu sein, bewirkt aber, dass das aus einem solchen Kupfer dargestellte Messing eine weissere Farbe besitzt. Auch Nickel-

*) Dingl. Journ. Bd. 163. S. 356.

oxyd hat man in kleinen Krystallen in und auf dem Kupfer gefunden. Es macht dasselbe spröde, so dass das Blech leicht reisst.

Arsenik und Antimon haben beide eine sehr schädliche Wirkung, insofern sie das Kupfer in allen Temperaturen sehr spröde machen. Insbesondere lässt sich das Antimon beim Gaarmachen nie vollständig entfernen. In der Natur finden sich mehre Verbindungen von Kupfer und Arsenik; so z. B. Whitneyit = $Cu^{18}As$, Algodonit = $Cu^{12}As$, Domeykit Cu^6As, und die Substanz, aus welcher durch Zersetzung der Condurrit entstand, und die wahrscheinlich = $CuAs^3$ ist. Künstlich hat man grauweisses sprödes Viertel-Arsenikkupfer, Cu^4As, und schwarzes Drittel-A., Cu^3As dargestellt; das erstere wird direkt erhalten, und verliert beim Schmelzen mit Borax oder unter der Muffel eine unbestimmte Menge Arsenik, während es, unter gleichen Umständen mit Halb-Arseniknickel (kobalt) in Berührung, stets in Sechstel-Arsenikkupfer, Cu^6As (also Domeykit), das Arseniknickel aber in Viertel-Arseniet sich verwandelt*). Das erstere kann auf einer Kohlenkapelle unter der Muffel schliesslich in Kupfer verwandelt werden, allerdings nicht ohne Verlust von etwas Kupfer, welches sich dabei oxydirt.

Antimon schmilzt mit Kupfer zu einer violetten Masse (Violetmetall) zusammen, auch machen beide einen Bestandtheil gewisser technisch benutzter Legirungen (z. B. des Britanniametalls) aus. Nach Henry und Percy enthält das australische Kupfer zuweilen Antimon; solches liess sich walzen, und das Blech zeigte beim Zerschneiden eine eigenthümliche Rauhheit auf der Schnittfläche.

An Orten, wo antimon- und nickelhaltige Kupfererze verschmolzen werden, wie z. B. auf dem Harze zu Andreasberg und auf der Ocker, hat man die Bildung eines merkwürdigen Produkts beobachtet, welches den Namen Kupferglimmer führt. Es ist von Hausmann beschrieben und von Stromeyer zuerst**) untersucht worden. Das Gaarkupfer ist nämlich sehr blasig, und mit dünnen krystallinischen röthlich-gelben Blättchen bedeckt und zum Theil davon durchdrungen, welche beim Auflösen des Kupfers in Salpetersäure zurückbleiben. Sie zeigen sich insbesondere an demjenigen Kupfer, welches nach der Scheidung des Bleis gewonnen wird, aus Krätzkupfer, oder aus dem, welches durch

*) Plattner, Beitrag zur Erweiterung der Probirkunst. Freiberg 1849. S. 50.

**) Hausmann und Stromeyer in Schweigg. Journ. Bd. 19. S. 241.

Zugutemachen der Schlacken fällt, die beim Verblasen von Schwarzkupfer sich bilden.

Die Menge des Kupferglimmers im Harzer Kupfer fanden Stromeyer und Beneke = 4 pCt. Er ist für sich goldgelb, durchscheinend, unschmelzbar (schmilzt im Sauerstoffgebläse), hat ein spec. Gew. = 5,783—5,804, färbt sich beim Erhitzen dunkler, und löst sich in concentrirter Chlorwasserstoffsäure und in Königswasser auf. In Wasserstoffgas reducirt er sich zu einer röthlichgrauen Metalllegirung. Arsenik enthält er nicht, wie man häufig geglaubt hat. Wohl aber enthält das Kupfer, in welchem er vorkommt, etwas Arsenik, da Borchers fand, dass beim Auflösen des glimmerhaltigen Kupfers neben dem Kupferglimmer etwas arsenikhaltiges Antimonoxyd ausgeschieden wird, etwa 1 pCt. Antimon im Kupfer entsprechend.

1. Von Ockerhütte. a. Stromeyer; b. Borchers*).
2. Von Andreasberg. Rammelsberg**).
3. Von Altenau. Ramdohr***).
4. Von Lautenthal. a. Hahn†); b. Pfannkuch††).

	1.		2.	3.	4.	
	a.	b.			a.	b.
Kupfer	45,46	35,16	34,63	34,91	54,01	37,00
Nickel	—	23,97	23,00	30,97	2,67	22,15
Antimon	30,64	21,06	22,40	15,00	15,40	20,45
Blei	3,82	—	—	—	—	1,57
Eisen	0,05	—	—	—	—	—
Silber	0,15	—	—	—	—	—
Sauerstoff	19,88	19,81	19,97	19,12	17,92	18,83
	100.	100.	100.	100.	100.	100.
Oder						
Kupferoxyd	56,93	44,28	43,38	43,72	67,65	46,32
Nickeloxyd	—	30,61	29,23	39,50	16,10	28,26
Bleioxyd	4,11	—	—	—	—	1,69
Antimonige S.	36,75	25,11	26,57	17,98	18,27	24,53
Eisenoxyd	0,07	100.	99,18	101,30	102,02	100,80
Silber	0,15					
	98,01					

*) Pogg. Ann. Bd. 41. S. 335.
**) Ebendas. Bd. 79. S. 465.
***) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 103. S. 189.
†) Berg- u. Hütt. Ztg. 1860. Nr. 21.
††) Kerl, Hüttenk. Bd. 1. S. 223.

Ob Stromeyer den Nickelgehalt übersehen oder einen ganz besonderen Kupferglimmer untersucht habe, ist zweifelhaft, das erstere indessen wahrscheinlicher. In den übrigen Analysen ist der Sauerstoff von

	$\dot{Cu}:\dot{Ni}:\dddot{Sb}$	$(\dot{Cu}, \dot{Ni}):\dddot{Sb}$
1. b.	6,75 : 4,9 : 3	3,88 : 1
2.	6,3 : 4,5 : 3	3,6 : 1
3.	8,8 : 8,6 : 3	5,8 : 1
4. a.	14,2 : 3,6 : 3	5,9 : 1
b.	7,0 : 4,5 : 3	3,8 : 1

Der Kupferglimmer ist mithin eine Mischung von antimonigsaurem Kupferoxyd und antimonigsaurem Nickeloxyd, oder vielleicht zum Theil ein Gemenge verschiedener Sättigungsstufen der antimonigen Säure. Denn während die Analysen 1 b., 2. und 4 b. das Sauerstoffverhältniss der Basen und der Säure fast = 4 : 1 geben, zeigen es 3 und 4 a = 6 : 1, den Verbindungen

$$\dot{R}^{12}\dddot{Sb} \text{ und } \dot{R}^{18}\dddot{Sb}$$

entsprechend.

Was das Verhältniss der beiden Basen betrifft, so ist der unter 1 b., 2. und 4 b. untersuchte Glimmer

$$3\dot{Cu}^{12}\dddot{Sb} + 2\dot{Ni}^{12}\dddot{Sb}; \quad \text{(I.)}$$

3 ist $\dot{Cu}^{18}\dddot{Sb} + \dot{Ni}^{18}\dddot{Sb}$; (II.)

4 a. ist $4\dot{Cu}^{18}\dddot{Sb} + \dot{Ni}^{18}\dddot{Sb}$; (III.)

Die berechnete Zusammensetzung ist demnach:

	I.	II.	III.
Kupfer	37,56	34,19	49,66
Nickel	22,91	31,28	14,23
Antimon	19,80	14,42	16,40
Sauerstoff	18,73	20,11	19,71
	100.	100.	100.

Oder

	I.	II.	III.
Kupferoxyd	47,03	42,81	62,19
Nickeloxyd	29,22	39,20	18,15
Antimonige S.	23,75	17,29	19,66
	100.	100.	100.

Das Gaarkupfer von Lautenthal, aus welchem der Glimmer 4 a. stammte, enthielt 2,79 pCt. desselben, und im Uebrigen

Antimon	0,82 pCt.
Nickel	0,58
Blei	1,14

Aluminium. Ob im Schwarz- oder Gaarkupfer Aluminium in geringer Menge vorkommt, ist nicht sicher bekannt. Eine Legirung beider Metalle, welche 10 pCt. Aluminium enthält, zeichnet sich durch eine Bronzefarbe aus, und ist neuerlich als Aluminiumbronce für technische Zwecke empfohlen worden.

Kiesel. Ist bis jetzt im Kupfer nur von Dick gefunden worden. Wenn man Kieselfluorkalium mit Kupfer und Natrium erhitzt, erhält man eine weisse, harte und spröde Legirung, welche nach Deville und Caron 12 pCt. Kiesel enthält. Schmilzt man dieselbe in passenden Verhältnissen mit Kupfer zusammen, so entstehen broncefarbige Massen, von denen die 5 pCt. Kiesel enthaltende für technische Anwendungen gerühmt wird, weil sie sich wie Gusseisen bohren, drehen, und bei ihrer Dehnbarkeit selbst zu Draht ziehen lässt. Da derartige Legirungen durch Saigerung ihre homogene Natur nicht verlieren, hat man selbst vorgeschlagen, sie zum Guss von Geschützen anzuwenden*). Nach Dick ist Kupfer mit 1,8 pCt. Kiesel broncefarbig, von 8,7 spec. Gew., nicht kalt-, wohl aber rothbrüchig.

Phosphor. Es scheint, dass dieses Element bis jetzt nur von Dick im Kupfer gefunden ist. Die künstlich dargestellten Verbindungen enthalten auf 1 At. Phosphor 2, 3, 4 und 6 At. Kupfer. Die letztere ist eine weisse spröde schmelzbare Masse, deren spec. Gew. = 6,59 ist. Kupfer, welches 0,5 pCt. Phosphor enthält, soll sehr rothbrüchig sein**).

Kohlenstoff. Nach Karsten kann das Kupfer Kohlenstoff aufnehmen, jedoch höchstens 0,2 pCt., wenn man es z. B. mit Kienruss glüht und schmilzt. Nach Demselben wird das Kupfer bei längerem Behandeln unter einer Kohlendecke in der Glühhitze kohlenhaltig, mag die Operation im Heerd (beim Hammergaarmachen) oder im Flammofen (beim Raffiniren) erfolgen. Kupfer dieser Art nennt man zu jung oder noch nicht hammergaar, und findet, dass es stark rothbrüchig ist. Karsten's Angabe zufolge bewirken 0,2 pCt. Kohlenstoff, dass das glühende Metall unter dem Hammer zerfällt, und 0,05 pCt., dass es beim Hämmern Schiefer und Kantenrisse erhält. Jedenfalls ist solches Kupfer mehr roth- als kaltbrüchig, wenngleich der Kohlenstoff die Ursache ist, dass es beim Ausstrecken spröde ist, und durch Anwärmen nicht verbessert werden kann.

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 104. S. 232.

**) Vgl. Percy. I. 275.

Derartige Annahmen verdienen indessen eine weitere Prüfung, denn es können auch andere Körper in dem gewöhnlichen Kupfer einen Einfluss auf sein Verhalten äussern, der dem des Kohlenstoffs ähnlich sein kann. Deswegen muss man das Verhalten des reinen Kupfers gegen Kohlenstoff untersuchen.

Dick schmolz reines (galvanisch gefälltes) Kupfer unter einer Decke von Kohlenpulver, und fand, dass das Metall dadurch weder roth- noch kaltbrüchig wurde.

Ich habe gleichfalls galvanisch niedergeschlagenes Kupfer unter Kohlenpulver längere Zeit schmelzen lassen. Das daraus gewalzte Blech von 8 Mm. Dicke war äusserst biegsam, und behielt seine Eigenschaften bei wiederholtem Ausglühen und Walzen.

Reines Kupfer wird also durch Glühen und Schmelzen mit Kohle nicht verändert, es behält seine Geschmeidigkeit, und wenn es wirklich Kohlenstoff aufnimmt, so hat derselbe keinen Einfluss auf die Geschmeidigkeit des Kupfers in der Kälte oder in der Hitze.

Aber es ist überhaupt die Frage, ob das Kupfer sich mit Kohlenstoff verbinden kann, denn es ist, wie schon Karsten bemerkt, sehr schwer, dieses Element im Kupfer nachzuweisen und seiner Menge nach zu bestimmen, und es ist leicht möglich, eine geringe Menge mechanisch beigemengter, anhängender Kohle für chemisch gebunden zu halten. Dick vermochte nicht, Kohlenstoff im Kupfer mit Sicherheit nachzuweisen, und lässt es unentschieden, ob sich beide überhaupt mit einander verbinden.

Unter Kohle längere Zeit geschmolzenes Kupfer liess ich durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd analysiren. Als das reducirte Silber in stark verdünnter Salpetersäure aufgelöst wurde, blieb ein geringer kohliger Rückstand, welcher mit Kupferoxyd in Sauerstoff verbrannt wurde. Auf diese Art ergaben sich 0,072 pCt. Kohlenstoff, ohne dass ich jedoch behaupten möchte, dieselben seien mit dem Kupfer in Verbindung gewesen.

Es folgt also aus diesen Versuchen, dass der Kohlenstoffgehalt im Kupfer noch zweifelhaft ist, und dass die Eigenschaften des unter Kohlen geschmolzenen Kupfers (des zu jungen, overpoled copper), namentlich der Rothbruch, von anderen Beimengungen herrühren, und sich nach einer solchen Behandlung deswegen zeigen, weil nun das Kupferoxydul fehlt, welches sie in dem gewöhnlichen Kupfer gleichsam aufhob*).

---

*) Dr. Böttger in Eisleben ist es nicht gelungen, durch fortgesetztes Polen beim Raffiniren, weder im Mansfeldischen noch zu Atvidaberg kohlenhaltiges Kupfer darzustellen.

Kupferoxydul. Metallisches Kupfer schmilzt mit Kupferoxydul, wie es scheint, in jedem Verhältniss zusammen. Daher kommt es, dass das in Gaarheerden oder Flammöfen bei Luftzutritt geschmolzene Metall Kupferoxydul enthält.

Um den Einfluss des letzteren auf die Eigenschaften reinen Kupfers zu untersuchen, liess ich galvanisch gefälltes Kupfer mit 10 pCt. Oxydul zusammenschmelzen. Die Mischung zeigt sich leichtflüssiger als das Metall, kommt aber nicht in dünnen Fluss. Sie hat im Bruch eine mehr gelbrothe Farbe, ist grobkörnig und spröde. Beim Auswalzen und Hämmern zeigt sie sich in hohem Grade kaltbrüchig.

Man nennt das oxydulhaltige Kupfer übergaares Kupfer (dry copper im Engl.) und führt es, da es zur Bearbeitung nicht tauglich ist, entweder durch Umschmelzen in Heerden unter Kohle oder im Flammofen durch eine gleiche oder ähnliche Behandlung (das Polen) in den Zustand des geschmeidigen oder hammergaaren Kupfers (tough pitch copper) zurück. Jedes übergaare Kupfer ist zugleich roth- und kaltbrüchig, letzteres jedoch mehr als ersteres. Nach Karsten bringen 1,1 pCt. Kupferoxydul in der gewöhnlichen Temperatur Schiefer und Kantenrisse hervor, und 1,5 pCt. bewirken dasselbe beim Verarbeiten in der Hitze.

Der Grad der Uebergaare beim Kupfer und der dadurch hervorgerufene Kaltbruch steht aber nur bei sonst reinem Kupfer in direktem Verhältniss zu der Menge Kupferoxydul, welche es enthält. Reines Kupfer wird durch jeden Gehalt an Oxydul übergaar. Ganz anders verhält es sich mit unreinem Kupfer, d. h. demjenigen, welches fremde Metalle, namentlich Blei enthält. Solche unreine Kupfer müssen nämlich, wie es wenigstens scheint, eine gewisse Menge Kupferoxydul enthalten, wenn sie zur Verarbeitung brauchbar sein sollen, und sie können selbst, nach Karsten, bei 2 pCt. desselben weniger rothbrüchig sein, als im oxydulfreien Zustande, was man durch die Annahme erklärt, dass die schädliche Wirkung fremder Metalle und die des Kupferoxyduls bis zu einem gewissen Grade sich gegenseitig aufheben. Reines stark übergaares Kupfer kann mithin möglicherweise ebensoviel Kupferoxydul enthalten als ein unreines hammergaares.

Ob es eine Grenze für den Kupferoxydulgehalt übergaaren Kupfers giebt, ist schwer zu sagen. Ich habe in absichtlich stark übergaar gemachtem Mansfelder Kupfer 15—19 pCt. Oxydul gefunden. Karsten hat 13,5 pCt. und ein spec. Gewicht von 8,005

beobachtet. Dick fand in einer Probe von englischem dry copper 9—10 pCt.

In wieweit die gebräuchlichen Methoden eine genaue Bestimmung des Kupferoxyduls zulassen, ist noch festzustellen. Dick hat oft sehr abweichende Resultate erhalten. Ich liess Kupfer mit 12 pCt. Oxydul zusammenschmelzen, und Proben des gefeilten Gemisches in Wasserstoff glühen. Aus dem Gewichtsverlust wurden 6,24 und 6,26 pCt. Oxydul, also nur die Hälfte der zugesetzten Menge, berechnet.

Aus dem Angeführten folgt, dass der Zustand des hammergaaren Kupfers nicht nothwendig der des oxydulfreien ist, dass dies nur bei chemisch reinem Kupfer der Fall sein könne. Dies ergiebt sich aus dem Verhalten des Metalls beim Glühen in Wasserstoffgas. Chemisch reines Kupfer, in diesem Gase geschmolzen, bleibt bei allen Temperaturen geschmeidig. Glüht oder schmilzt man aber käufliches hammergaares Kupfer in Wasserstoff, so geben selbst die reineren Sorten etwas Wasser, zum Beweise, dass sie nicht frei von Kupferoxydul sind. Dick fand, dass in englischem zähem (hammergaarem) Kupfer auf diese Art bis zu 3 pCt. Oxydul sich nachweisen lassen, ein vielleicht durch die Methode bedingter allzu hoher Betrag. Das Kupfer ist aber nach dieser Reduktion so spröde, dass es nicht verarbeitet werden kann, eine natürliche Folge davon, dass nach Entfernung des Kupferoxyduls der schädliche Einfluss der fremden Metalle (Blei und Antimon) sich geltend macht, so dass man deutlich erkennt, wie eine gewisse Menge Oxydul zur Hammergaare unerlässlich ist.

Die verschiedene Qualität des Kupfers und der Zustand der Gaare werden in der Regel nach der Farbe, dem Glanz und der Textur beurtheilt. Reines hammergaares Kupfer, d. h. solches, was bei Abwesenheit oder doch nur Spuren fremder Metalle zugleich weder Kohlenstoff noch Kupferoxydul enthält, zeigt in gegossenen Stücken einen rein kupferrothen Bruch, der zackig und metallisch glänzend ist. Geschmiedete Stäbe sind, wie beim Eisen, sehnig im Bruch, zugleich aber ganz homogen in Betreff der Farbe und des Glanzes der Sehnen, die nicht getrennt, sondern gleichmässig neben einander liegen. Unreines Kupfer, welches weder Kohlenstoff noch Oxydul enthält, mithin nicht hammergaar ist, zeigt eine unreine Farbe, eine mehr schuppig-körnige Textur, deren einzelne Theile sich unterscheiden lassen, und im reflektirten Licht ein gewisses mattes Ansehen. Geschmiedet bleibt es

noch immer körnig, wiewohl diese und die übrigen Kennzeichen mit dem Gehalt an fremden Metallen sich ändern und Uebergänge bis zu denen des reinsten Kupfers statthaben. Uebergaares reines Kupfer, welches durch einen Gehalt an Kupferoxydul dem hammergaaren unreinen gleichkommt, hat auch die Eigenschaften dieses letzteren. Beide sind im Bruch ziegelroth und matt; geschmiedet, zeigen sie vereinzelte sehnige Stellen; je grösser der Gehalt an Kupferoxydul, um so mehr tritt eine bräunlichrothe Farbe, ein schuppiges Gefüge und ein mattes Ansehen hervor. Kohlenstoffhaltiges Kupfer zeigt in Gussstücken einen sehr grobkörnigen zackigen Bruch, einen gelblichen Schimmer und verhältnissmässig starken Glanz; geschmiedet, ist es sehr gleichartig sehnig.

Kupfererze.

Die wichtigsten Kupfererze sind folgende:

1. Gediegen Kupfer, an den meisten Orten nur sehr untergeordnet, oft ein Begleiter des Oxyduls.

2. Rothkupfererz, Kupferoxydul, $\dot{\text{Ȼu}}$, in Formen des regulären Systems krystallisirt, hochroth in's Bleigraue. Kupfergehalt = 88,8 pCt.

3. Kupferlasur, eine Verbindung von zweidrittel kohlensaurem Kupferoxyd und Wasser, $\dot{Cu}^3\ddot{C}^2 + aq.$, blau, in zwei- und eingliedrigen Krystallen. Kupfergehalt = 55 pCt.

4. Malachit, halb kohlensaures Kupferoxyd mit Wasser, $\dot{Cu}^2\ddot{C} + aq.$, grün, meist derb. Gehalt = 57 pCt. Metall.

5. Kupferglanz (Kupferglas), das natürliche Sulfuret, $\acute{\text{Ȼu}}$, meistens etwas Schwefeleisen enthaltend. Grauschwarz, zweigliedrig. Kupfergehalt des eisenfreien = 79 pCt.

6. Buntkupfererz, im (regulär) krystallisirten Zustande $\acute{\text{Ȼu}}^3\overset{\prime\prime\prime}{\text{F̶e}}$, für sich oder in isomorpher Mischung mit $\acute{\text{Ȼu}}$ und $\acute{Fe}$, und etwa 56 pCt. Kupfer enthaltend. Es giebt aber auch derbe Abänderungen von 60—64, ja 70 pCt. Kupfer, die ebenfalls solche Mischungen sind, in welchen die Menge des Kupfersulfurets grösser ist.

7. Kupferkies = $\acute{\text{Ȼu}}\overset{\prime\prime\prime}{\text{F̶e}}$, viergliedrig-hemiedrisch, gewöhnlich derb, mit 34,6 Kupfer, aber in der Regel mit Schwefelkies gemengt, ist das häufigste und darum wichtigste Kupfererz.

8. Bournonit, $\acute{\text{Ȼu}}^3\overset{\prime\prime\prime}{\text{S̶b}} + 2\acute{Pb}^3\overset{\prime\prime\prime}{\text{S̶b}}$, oder $(\acute{\text{Ȼu}}, \acute{Pb})^3\overset{\prime\prime\prime}{\text{S̶b}}$, schon bei den Bleierzen angeführt, zweigliedrig, = 12,76 pCt. Kupfer.

9. **Fahlerz**, Verbindungen von Kupfersulfuret und den mit ihm isomorphen Sulfureten von Silber, Eisen und Zink als Basen mit Schwefelantimon oder Schwefelarsenik als Säure, nach der Formel $(\acute{\bar{C}}u, \acute{A}g, \acute{Z}n, \acute{F}e)^4 (\dddot{S}b, \dddot{A}s)$, hemiedrisch regulär krystallisirend; ist oft frei von Silber und enthält dann das Maximum von Kupfer, 48 pCt., während in den silberreichsten Fahlerzen dieser Gehalt bis auf 15 pCt. sinkt, das Silber aber 31 pCt. beträgt.

Ausser diesen werden als Begleiter derselben noch andere kupferhaltige Mineralien verschmolzen, deren Quantität jedoch verhältnissmässig gering ist, wie z. B. die Phosphate, Arseniate, Kieselkupfer, Atakamit (basisches Chlorid), Silberkupferglanz, Zinnkies, Nadelerz, Kupferantimonglanz u. s. w.

Die Kupfererze kommen grösstentheils auf Gängen und Lagern in krystallinischen Gesteinen und im Thonschiefer- und Grauwackengebirge vor, und sind in der Regel von Bleiglanz, Blende, Quarz, Kalkspath, Spatheisenstein begleitet. Auch auf sekundärer Lagerstätte, in Sandsteinen, finden sich die oxydirten Verbindungen. Eigenthümlich ist die Anhäufung geschwefelter Kupfererze im Kupferschiefer der Zechsteinformation.

Gewinnung des Kupfers.

Zunächst unterscheidet man die Gewinnung des Kupfers auf *trocknem* und auf *nassem* Wege, von denen die erstere bei weitem wichtiger ist.

A. Gewinnung des Kupfers auf trocknem Wege.

Da, mit Ausnahme des gediegenen Kupfers, welches nur an sehr wenigen Orten (am Oberen See in Nordamerika) in grösseren Massen vorkommt, die Kupfererze nach dem oben Angeführten in zwei Klassen zerfallen, nämlich in

geschwefelte Erze (Kupferkies, Kupferglanz, Buntkupfererz, Fahlerz, Bournonit u. s. w.), und

oxydirte Erze (Rothkupfererz, Kupferlasur, Malachit, Kieselkupfer u. s. w.),

so ergiebt sich eine verschiedene metallurgische Behandlung derselben, insofern die letzteren lediglich einem reducirenden Schmelzprozess unterliegen.

Wenn wir diesen Unterschied hier festhalten, so darf man doch nicht glauben, dass derselbe in der Praxis stets in aller Strenge vorhanden sei. Denn die oxydirten Kupfererze sind sämmtlich sekundäre Bildungen, entstanden aus geschwefelten Erzen,

welche sie häufig begleiten, so dass die Verhüttung dann auch auf diese sich erstreckt. Andererseits verschmilzt man an manchen Orten (z. B. in Wales) ein Haufwerk von Kupfererzen, in welchem die geschwefelten zwar die Hauptmasse bilden, oxydirte aber auch nicht fehlen, und bei der Art der Verhüttung in Betracht kommen.

Darstellung des Kupfers aus geschwefelten Erzen.

Der speciellen Beschreibung einzelner ausgezeichneter Beispiele möge eine allgemeine Uebersicht der bei allen wiederkehrenden Operationen vorangeschickt werden, um den Gang derselben und ihre Resultate leichter übersehen zu können.

Die erste Arbeit, welcher geschwefelte Kupfererze unterworfen werden, ist ein Rösten oder Brennen. Dadurch verliert das Erz einen Theil seiner flüchtigen Bestandtheile, nämlich einen Theil Schwefel, Arsenik, Antimon, Wasser, Kohlensäure und Bitumen (kohlige, organische Reste, wie sie z. B. im Kupferschiefer vorkommen). Ferner wird ein Theil Schwefeleisen der Erze in Eisenoxyd verwandelt.

Ueber das Verhalten des Kupfersulfurets und des Kupferkieses beim Rösten ist bereits S. 25 und 258 das Nöthige gesagt worden*). An vielen Orten hat man es mit einem Gemenge von Schwefelkies und wenig Kupferkies zu thun, deren Verhalten beim Rösten in Haufen sehr interessant ist. Schon längst hatte man in Norwegen bemerkt, dass ein solches 3—4 pCt. Kupfer enthaltendes Erz durch blosses Rösten concentrirt werden kann, und als die Methode dieses sogenannten Kernröstens bekannt wurde, hat man sie auch anderweitig eingeführt.

Verfolgt man nämlich die Veränderung, welche das Erz beim Rösten erleidet, so sieht man, dass sich der Kupfergehalt in der Mitte des Stücks zusammenzieht, während das Aeussere ein sehr kupferarmes aufgelockertes Eisenoxyd ist. Der Kern lässt sich von dieser Hülle mechanisch leicht trennen und dann mit grossem Vortheil weiter verhütten.

Der Vorgang beim Kernrösten wurde von Karsten, Werther**), v. Lürzer und Plattner***) zu erklären versucht, und es liegt hierbei besonders die Ausführung des Prozesses zum Grunde, wie derselbe zu Agordo in den Venetianer Alpen betrieben wird.

---

*) S. auch Plattner, die metallurg. Röstprozesse.

**) Journ. f. pr. Chem. Bd. 58. S. 321.

***) A. a. O. und Allgem. Hüttenkunde. Bd. 2. S. 158.

Das seiner Masse nach überwiegende Eisenbisulfuret wird natürlich zunächst zerlegt; es entwickelt Schwefeldämpfe und schweflige Säure und verwandelt sich allmälig in Eisenoxyd, während die kleine Menge Schwefelkupfer unzersetzt bleibt, oder, falls ein Theil sich oxydirt haben sollte, durch die Berührung mit dem Schwefeleisen wieder zu Sulfuret wird. Durch die lockere Masse des Eisenoxyds schmilzt das Schwefelkupfer mit dem noch unveränderten Erz zusammen, und in dem Maasse als der Prozess weiter nach dem Inneren jedes Erzstückes fortschreitet, wird die Eisenoxydkruste dicker, der Kern kleiner. Offenbar dringt der atmosphärische Sauerstoff im Verlauf des Röstens nicht in die Masse ein, welche von Schwefeldämpfen und schwefliger Säure erfüllt ist, und es ist gewiss die aus letzterer entstehende Schwefelsäure, welche während des Prozesses das Schwefeleisen oxydirt.

Der Theil des Kerns, welcher an die Hülle anstösst, ist stets der kupferreichste, denn in ihn hat sich das Schwefelkupfer gezogen; er bildet daher einen Streifen, der in der Farbe an Kupferkies erinnert, aber schwerlich eine höhere Schwefelungsstufe von Kupfer oder Eisen enthält.

Der mittlere Kupfergehalt der zu Agordo verhütteten Kiese beträgt 2 pCt. Sie werden in pyramidalen Haufen von mehr als 200,000 Kilogramm geröstet, wobei man ausgelaugte Hüllen (Schalen) als Unterlage und als Bedeckung benutzt, und liegen 8 — 10 Monate im Feuer, worauf man zur Handscheidung der Schalen und Kerne (tazzoni) schreitet. Seit 1853 hat v. Lürzer Röststadeln (Steirische Stadeln) eingeführt, welche durch eine Bedachung geschützt sind, und Vorrichtungen zur Gewinnung des Schwefels haben. Sie fassen etwa 300,000 Kilo Erz, und stehen 5 — 6 Monate im Gange. Man rechnet 13 pCt. Kerne und 87 pCt. Schalen, und es soll sich der Kupfergehalt in ersteren bis auf 5 pCt. belaufen. Dies würde jedoch viel zu wenig sein, da, wenn die Erze 2 pCt. Kupfer, die Schalen aber 1 pCt. enthalten, die Kerne fast 9 pCt. Kupfer enthalten müssen*).

Die Analyse eines von Agordo stammenden Kerns, in der Münze zu Wien veranlasst, hat allerdings einen weit höheren Kupfergehalt ergeben, nämlich:

Schwefel	29,30
Kupfer	41,67
Eisen	28,78
	99,75

*) In Norwegen erhält man nach Forbes aus Erzen von 0,5 — 1 pCt. Kupfergehalt Kerne mit 7 — 15 pCt. Kupfer.

Da das Kupfer 10,51 Schwefel, das Eisen, um FeS zu bilden, 16,45 Schwefel erfordert, und die Summe 26,96 pCt. beträgt, die Masse aber 2,34 pCt. mehr enthält, so hat sich entweder eine gewisse Menge Eisensesquisulfuret gebildet, oder, was wahrscheinlicher ist, es ist noch Schwefelkies und Kupferkies in ihr enthalten.

Die den Kern berührenden reicheren Theile der Schale enthielten 3,31 Kupfer als Schwefelkupfer und 1,26 Kupfer als schwefelsaures Kupferoxyd.

Schon vor längerer Zeit hat Bredberg die Vorgänge beim Kernrösten näher beschrieben, wie sie in Schweden an Erzen mit 4—5 pCt. Kupfer beobachtet wurden, und Untersuchungen darüber mitgetheilt*). Die äussere oxydirte Schale enthielt etwa 3 pCt., die mittlere kupferkiesähnliche Schicht nahe 20 pCt., und das Innere, welches einem Kupferstein ähnlich ist, 14 pCt. Kupfer. Hierbei waren die erdigen Beimengungen des Erzes an ihrer ursprünglichen Stelle geblieben. Durch weiteres Rösten blieb zuletzt ein kleiner broncefarbiger Kern von Schwefelmetallen, der bis 54 pCt. Kupfer enthielt.

1. Mittlere kupferkiesähnliche Schicht aus einem gerösteten kiesigen Erze. Schjölberg.
2. Broncefarbiger Kern eines solchen.
3. Kern vom Ansehen von Nr. 1 aus einem gerösteten Kupferstein. Reuter.

	1.	2.	3.
Schwefel	30,00	22,86	29,30
Kupfer	22,93	54,74	19,57
Eisen	46,07	22,55	47,64
Zink	1,00	—	2,66
	100.	100,15	99,17

Die zur Bildung von Cu^2S, FeS und ZnS erforderlichen Schwefelmengen sind:

für

Kupfer	5,78	13,81	4,93
Eisen	26,32	12,89	27,22
Zink	0,66	—	1,33
	32,76.	26,70	33,48

Da die berechnete Schwefelmenge in allen Fällen grösser ist, als die gefundene — die Differenz beträgt

2,76 3,84 4,18 pCt.,

*) Poggend. Ann. Bd. 17. S. 279.

so ist entweder metallisches Kupfer oder Halbschwefeleisen vorhanden. Im ersten Fall würde die Menge des Metalls

10,95 15,21 16,60 pCt.

ausmachen. Allein, wenn auch bei fortgesetztem Rösten metallisches Kupfer in den Kernen zum Vorschein kommt, so enthielten die untersuchten Massen schwerlich so beträchtliche Mengen desselben, so dass nur die Annahme übrig bleibt, sie bestehen aus Cu^2S, FeS und Fe^2S.

Dem Rösten folgt ein Schmelzen der Erze mit den nöthigen Zuschlägen (Kalkstein, Flussspath, Schlacken). Dieser Prozess heisst die Roharbeit, und seine Produkte sind Kupferstein (Kupferrohstein) und Rohschlacken. Indem die vorhandenen Erden mit der Kieselsäure und dem zu Oxydul reducirten Eisenoxyd zusammenschmelzen und die Rohschlacken erzeugen, repräsentirt der Rohstein das Erz im reinen Zustande, oft durch Verschlackung von Eisen selbst schon etwas reicher an Kupfer. Es ist eine sehr wichtige Erfahrung, dass kein Antheil von Kupfer in die Schlacken und also verloren geht, so lange die Beschickung noch mehr Schwefel enthält, als das Kupfer bedarf; die grosse Verwandtschaft dieses Metalls zum Schwefel bewirkt, dass, wenn auch beim Rösten sich etwas von ihm oxydirt hat, beim nachfolgenden Verschmelzen doch wieder Schwefelkupfer entsteht, wenn nur noch hinreichend viel Schwefeleisen vorhanden ist, da Kupferoxyd und Schwefeleisen sich zu Schwefelkupfer und Eisenoxydul zersetzen. Der Schwefel ist also gleichsam ein Ansammlungsmittel für das Kupfer, und deshalb können auch arme geschwefelte Kupfererze mit viel grösserem Vortheil zu Gute gemacht werden, als arme oxydirte Erze, und man pflegt daher auch letztere mit Schwefelkies zu verschmelzen, um den ganzen Kupfergehalt im Rohstein zu concentriren. Andererseits folgt hieraus, dass das Rösten geschwefelter Erze nie so weit getrieben werden darf, dass es nachher für das Kupfer an Schwefel fehlt, und um so schwächer sein muss, je weniger Eisen die Erze enthalten, oder im Fall ihnen oxydirte Erze beigemengt sind.

Der Rohstein ist ein Gemenge von Schwefelmetallen, unter denen die des Kupfers und Eisens natürlich vorherrschen, doch variirt sein Kupfergehalt nach der Beschaffenheit der Erze ausserordentlich. Zink, Nickel, Kobalt, Silber, Blei, Arsenik, Antimon finden sich in vielen Fällen gleichfalls in ihm vor.

Die Schwefelungsstufen, auf welchen die Metalle in den Kupferrohsteinen stehen, sind, wie schon S. 50 angeführt wurde,

theils nur Cu^2S und FeS (ZnS, PbS, AgS, NiS etc.), also die gewöhnlichen Sulfurete, theils aber neben diesen auch Subsulfurete wie Fe^2S und Pb^2S. Zu der ersten Abtheilung gehören die Kupferrohsteine der Kupferschieferarbeit, die bleiarmen und bleifreien der Unterharzer Hütten gleichwie die des englischen Flammofenprozesses. Zur zweiten Abtheilung gehören die bleifreien gleichwie die bleihaltigen Kupferrohsteine von Siegen, Freiberg und Schweden.

Es scheint beim ersten Anblick einfacher, die Kupfererze so stark zu rösten, dass sie den grössten Theil ihres Schwefels verlieren, und dann durch ein erstes Verschmelzen sogleich metallisches, d. h. Schwarzkupfer zu produciren. Indessen ist dies nicht thunlich, theils weil dann eine gewisse Menge des oxydirten Kupfers verschlackt wird, theils aber, und ganz besonders, weil das so erhaltene Schwarzkupfer höchst unrein ausfällt und beim Gaarmachen ein Kupfer von viel schlechterer Beschaffenheit liefert, als wenn die Reduktion zu Metall erst später, nach mehrfachen Zwischenoperationen, herbeigeführt wird. Ueberhaupt ist es für die Qualität des Kupfers vortheilhafter, viel von einem ärmeren, als wenig eines reichen Rohsteins zu erzeugen.

Arsenikhaltige Kupfererze müssen nun allerdings zur Entfernung des Arseniks stark geröstet werden. Dann aber bildet sich bei der Roharbeit, in Folge der Reduktion der entstandenen arseniksauren Salze (denn nicht alles Arsenik verflüchtigt sich in Form von arseniger Säure) durch die Kohle eine Legirung von Arsenik mit Kupfer, Eisen u. s. w., welche Kupferspeise (Arsenikkönig) heisst und sich unter dem Rohstein sammelt. Auch Antimon verhält sich ähnlich. Unter gewissen Umständen bilden sich auch Legirungen von Eisen mit elektronegativen Körpern, wie Arsenik, Antimon, Phosphor, Molybdän, welche aber nur wenig Kupfer enthalten und Eisensauen heissen.

Der Rohstein wird geröstet. Waren die Erze sehr rein, so wird der geröstete Rohstein sogleich verschmolzen, und liefert dann Schwarzkupfer, eine gewisse Menge Stein, den man Dünnstein nennt, und Schwarzkupferschlacke. Wenn dies geschehen soll, so muss der Rohstein so stark geröstet werden, dass fast alles Schwefelkupfer in Oxyd oder Oxydul verwandelt ist, welches dann durch die Kohle reducirt wird. Da nun aber immer noch eine gewisse Menge Schwefelkupfer in dem gerösteten Stein bleibt, auch etwas schwefelsaures Kupferoxyd, welches beim Schmelzen wieder zu Schwefelmetall reducirt wird, so fällt neben

dem Schwarzkupfer stets ein sehr kupferreicher Stein, der Dünnstein.

Bei minder reinen und ärmeren Erzen würde aber selbst das so entstehende Schwarzkupfer noch sehr unrein ausfallen; man röstet daher den Rohstein weniger stark, und verschmilzt ihn mit Schlackenzusätzen, wodurch man einen reineren und kupferreicheren Stein erhält.

Diese Arbeit heisst das Concentriren oder Spuren, und der neuentstandene Stein heisst Concentrationsstein oder Spurstein. In diesem Falle werden beim Rösten nur Schwefeleisen und andere Schwefelmetalle oxydirt, deren Oxyde in die Schlacke (Spurschlacke) übergehen. Erst dann röstet man den Stein stärker, damit er beim Verschmelzen Schwarzkupfer und Dünnstein giebt.

Die Concentrations- oder Spursteine enthalten öfter soviel Schwefel, als zur Bildung von Sulfureten (Cu^2S, FeS) nöthig ist; so z. B. die Concentrations- und Schlackensteine des englischen Kupferprozesses. Viel öfter aber reicht der Schwefel nicht aus, um diese Sulfurete zu bilden, so dass entweder ein Theil Kupfer (und Blei) metallisch, oder ein Theil des Eisens (Bleies) als Halbsulfuret vorhanden ist. Hierher gehören die bleifreien Spursteine der Kupferschieferarbeit, die bleifreien und bleihaltigen von Siegen, die stets bleihaltigen von Freiberg.

Die Dünnsteine oder die mit Schwarzkupfer gleichzeitig fallenden Steine sind immer Gemenge von Cu^2S (FeS) mit metallischem Kupfer. (Hierher gehören auch die Metallsteine des englischen Kupferprozesses.)

Spursteine und Dünnsteine, überhaupt aber kupferreiche Kupfersteine sind in der Regel mit Blasenräumen erfüllt, und die Wände dieser Blasenräume sind mit feinen haarförmigen Theilchen metallischen Kupfers überzogen. Selbst die dichte Bruchfläche dieser Steine ist nicht homogen, sondern in der grauen Steinmasse liegen rothe metallische Kupfertheilchen.

Plattner hat gefunden*), dass Kupferstein mit metallischem Kupfer zusammenschmilzt; erkaltet das Ganze schnell, so bleibt das Kupfer in der ganzen Masse fein zertheilt, deren Bruch statt bläulich grau erscheint; erkaltet das Gemenge aber langsam, so nimmt der Bruch wieder seine frühere Farbe an, aber das Kupfer sondert sich an einzelnen Stellen, vorzüglich in Höhlungen, sicht-

*) B.- u. H. Ztg. 1855. Nr. 17.

bar ab. Plattner nimmt aber an, dass das Kupfer sich nicht mechanisch im Stein auflöse, sondern eine chemische Zersetzung bewirke, d. h. dass es dem Eisensulfuret die Hälfte des Schwefels entziehe, so dass sich Eisenhalbsulfuret bilde. $2FeS : 2Cu = Cu^2S, Fe^2S$. Er glaubt nun, dass diese Produkte bei langsamer Abkühlung wieder in umgekehrter Art sich zu Sulfuret und Kupfer umsetzen, und dass also Kupfersteine, welche Fe^2S enthalten, beim Abkühlen eine Abscheidung von metallischem Kupfer zeigen müssen.

Die Beschaffenheit des ausgeschiedenen Kupfers beweist, dass es sich nicht in hoher Temperatur, beim Schmelzpunkt des Kupfers, erzeugt hat. Plattner's Ansicht hat viel für sich, bedarf jedoch bestätigender Versuche. Die frühere Erklärung, wonach das Kupfer aus einer Einwirkung von Schwefelkupfer und Kupferoxydul im Stein hervorgehen soll, ist unrichtig, weil die Kupfersteine letzteres nicht enthalten, und ein Kupferoxydulgehalt der Schlacken höchstens an der oberen Kupfersteingrenze die Bildung von Metall veranlassen könnte*).

Bei den nämlichen Erzen ist das direkt dargestellte Schwarzkupfer fast unbrauchbar, das aus Rohstein besser, aus Concentrationsstein gut, und aus Dünnstein vortrefflich.

Es ist klar, dass die Zuschläge, welche beim Verschmelzen gerösteter Kupfersteine zu Concentrationsstein oder Schwarzkupfer angewandt werden, so gewählt werden müssen, dass das Eisenoxydul und andere basische Oxyde von ihnen aufgenommen werden. Man wählt in der Regel Schlacken der eigenen Arbeiten für diesen Zweck, die aber hiernach Bi- oder Trisilikate sein müssen. Oft passen die Rohschlacken hierzu ganz gut, während umgekehrt bei der Roharbeit mit quarzreichen Erzen Stein- und Schwarzkupferschlacken, d. h. Singulosilikate, die besten Dienste leisten.

Das Verschmelzen der Kupfererze geschieht entweder in Schacht- oder Flammöfen; jene sind seit langer Zeit auf dem Continent im Gebrauch; dieser bedient man sich in England ausschliesslich auch beim Rösten der Erze und zum Gaarmachen des Kupfers. In neuerer Zeit macht man aber auch in Deutschland, Schweden u. s. w. von Flammöfen Anwendung, und hat insbesondere das Raffiniren des Kupfers in denselben nach englischer Methode auch an anderen Orten eingeführt.

*) S. das Verhalten des Eisensulfurets zu Kupfer, S. 260.

a. Verschmelzen geschwefelter Kupfererze in Schachtöfen.

1. Der Kupferprozess von Fahlun.

Das Fahluner Bergwerk, eins der berühmtesten der Welt, besteht seit alten Zeiten, und erreichte in der Mitte des 17. Jahrhunderts seine grösste Blüthe. Später verminderte sich in Folge mancherlei Unglücksfälle und des abnehmenden und schwieriger zu gewinnenden Erzreichthums die Produktion, und während vor 100 Jahren noch 98 Schmelzhütten dort in Betrieb standen, hat sich ihre Zahl auf etwa 20 vermindert. Durch Sefström, Bredberg und Mitscherlich sind die dortigen Hüttenprozesse und die Natur der Produkte wissenschaftlich genau bekannt geworden.

Der Kupferkies, welcher ein mächtiges Lager im Gneis bildet, ist von Schwefelkies und Quarz begleitet, und je nach dem Vorherrschen des einen oder anderen theilt man die Erze in kiesige und quarzige. Bleiglanz, Blende, Arsenikkies, Hornblende, Granat, Kalkspath, sind neben anderen selteneren die übrigen zugleich vorkommenden Mineralien. Der Kupfergehalt der Erze variirt von ½—30 pCt., beträgt aber im Durchschnitt nur 2—3 pCt.

Die Erze werden geröstet; man mengt sodann 2 Th. kiesiges und 1 Th. quarziges Erz, und beschickt sie mit 10—30 pCt. Schwarzkupferschlacken. Die Roharbeit (das Suluschmelzen) erfolgt in etwa 8 Fuss hohen Schachtöfen mit senkrechten Wänden, die drei neben einander liegende Formen, ein weites Gestell mit offener Brust, also einen Vorheerd, und einen Vortiegel haben. Ein Abstich erfolgt innerhalb 20—40 Stunden, und beträgt 25—60 Ctr. Von 100 Ctr. Beschickung erhält man in der Regel 14—18 Ctr. Rohstein und 65—75 Ctr. Schlacken. Den Schmelzgang leitet man, indem man das Verhalten der Schlacke beobachtet, durch Zusatz der einen oder anderen Erzsorte. Ist in der Beschickung zu wenig Kieselsäure enthalten, so bildet sich eine strengflüssige Schlacke, welche sich nicht gut vom Stein trennt, und die Ofenwände werden stark angegriffen.

Der Rohstein enthält im Mittel 8—12 pCt. Kupfer. Seine Zusammensetzung ergiebt sich aus folgenden Analysen:

	1. Bergsten.	2. Bergsten.	3. Winkler.	4. Johnsen.
Schwefel	26,71	26,48	27,23	24,62
Kupfer	9,07	8,36	10,00	12,00
Eisen	62,21	62,91	59,70	55,85
Zink	1,12	1,24	1,47	2,92
Blei	—	—	0,59	3,96
	99,11	98,99	98,99	99,35

Die zur Bildung von Cu^2S und RS nöthigen Schwefelmengen sind:

38,40	38,68	37,45	37,01 pCt.

Die Differenz beträgt mithin:

11,69	12,20	10,22	12,39 pCt.

Der geringe Kupfergehalt lässt nicht an das Vorhandensein metallischen Kupfers in diesen Rohsteinen denken. Sie müssen folglich eine beträchtliche Menge Halb-Schwefeleisen enthalten, so dass sie, wenn Zink und Blei lediglich als RS vorhanden sind, folgende Zusammensetzung haben würden:

Cu^2S	11,36	10,47	12,52	15,03
Fe^2S	52,66	54,85	45,90	55,67
FeS	33,39	31,82	37,70	19,64
ZnS	1,68	1,86	2,20	4,38
PbS	—	—	0,68	4,57

Die so berechneten Schwefelmengen sind für

Kupfer	2,29	2,11	2,52	3,03
Eisen zu Fe^2S	11,70	12,19	10,20	12,37
Eisen zu FeS	12,14	11,57	13,70	7,14
Zink	0,56	0,62	0,73	1,46
Blei	—	—	0,09	0,61

Es sind also 1, 2 und 3 = $\acute{\text{R}}\acute{\text{R}}$

4 = $\acute{\text{R}}^5\acute{\text{R}}^3$.

Wir schalten bei dieser Gelegenheit die Analysen auch einiger anderen schwedischen Kupferrohsteine ein:

1. Von Flodberger Erzen. a. erster, b. zweiter, c. sechster Abstich. 2. Von Garpenberg. 3. Von Gottenvik.

	1.			2.	3.
	a.	b.	c.		
	Schjölberg.		Meuerling.		
Schwefel	29,36	29,80	30,00	26,24	30,03
Kupfer	8,52	8,86	7,86	19,68	23,58
Eisen	59,80	59,51	61,05	48,20	45,46
Zink	1,00	0,52	0,50	2,90	99,07
	98,68	98,69	99,41	Blei 2,60	
				99,62	

Die zur Bildung von Cu^2S und FeS nöthigen Schwefelmengen sind:

36,82	36,50	37,13	34,35	31,93 pCt.,

so dass man folgende Zusammensetzung annehmen kann:

Cu^2S	10,67	11,10	9,84	24,64	29,53
Fe^2S	33,55	30,23	31,88	36,51	8,56
FeS	52,95	56,57	56,96	31,11	60,97
ZnS	1,50	0,78	0,75	4,35	—
PbS	—	—	—	3,00	—

wobei die berechneten Schwefelmengen sind für:

Cu	2,15	2,24	1,98	4,96	5,95
Fe zu Fe^2S	7,45	6,72	7,08	8,11	1,90
Fe zu FeS	19,25	20,58	20,70	11,31	22,17
Zn	0,50	0,26	0,25	1,45	—
Pb	—	—	—	0,40	—

so dass $1 = \acute{\overline{R}}\acute{R}^2$

$2 = \acute{\overline{R}}\acute{R}$

$3 = \acute{\overline{R}}\acute{R}^3$

ist.

Die Rohschlacken (Suluschlacken) sind schwarz, strahlig oder blättrig, selbst in der Form des Augits krystallisirt. Hausmann beschrieb sie zuerst*), Mitscherlich maass die Neigung ihrer Spaltungsflächen, welche den Flächen des Augitprismas und den Abstumpfungsflächen der Kanten desselben entsprechen. Ihr spec. Gew. ist nach Hausmann**) = 3,538 — 3,578. Vor dem Löthrohr schmelzen sie unter Aufwallen leicht zu einer schwarzen magnetischen Kugel. Ihre Zusammensetzung ergeben folgende Analysen:

	1. Bredberg.	2. Starbök.	3. Olsen.
Kieselsäure	44,72	45,35	45,53
Thonerde	4,39	3,58	4,22
Eisenoxydul	44,88	43,58	45,61
Magnesia	1,20	7,23	3,50
Kalk	3,50	—	—
	98,69	99,74	98,86

Es sind mithin Bisilikate, wie es der Augitform zufolge sein muss. Auf den geringen Kupfergehalt haben die Analysen keine Rücksicht genommen, wiewohl ein solcher nie fehlt.

Mehr oder minder ähnlich sind die Rohschlacken von Garpenberg und Näfvequarn, nach den Analysen von Bred-

*) Reise durch Skandinavien. Bd. 5. S. 142.

**) Beitr. zur metall. Krystallkunde. Göttingen 1850.

berg, nur sind die letzteren viel ärmer an Eisen, weil man dort ungeröstete Erze verschmilzt*).

Der Rohstein wird in Stadeln viermal geröstet, was 5 bis 7 Wochen dauert, und dann in Oefen, deren Schmelzraum viel enger ist, indem man häufig den der Rohöfen mit feuerfesten Steinen ausmauert, mit einem Zusatz von Quarz oder geröstetem quarzigem Erz verschmolzen. Je nach dem Gange des Schmelzprozesses, der Beschaffenheit der Schlacke, und des Kupfers wird entweder Quarz, oder gerösteter, oder selbst ungerösteter Stein aufgegeben. Jeder in 30—50 Stunden erfolgende Abstich liefert 20—30 Ctr. Schwarzkupfer, höchstens $\frac{1}{4}$ desselben meistens aber viel weniger an Dünnstein oder Kupferlech, und Schlacken.

Das Fahluner Schwarzkupfer enthält 70—90 pCt. Kupfer, ausserdem Eisen, etwas Zink, Blei, Arsenik und Schwefel. Seine fernere Behandlung s. unter dem Abschnitt vom Gaarmachen des Kupfers.

Analysen des Dünnsteins, 1. und 2. von Fahlun, 3. von Garpenberg:

	1.	2.	3.
	Johnsen.		Wedholm.
Schwefel	24,50	21,96	22,21
Kupfer	57,48	59,75	65,50
Eisen	17,25	13,82	12,02
Zink	0,74	1,00	0,20
Blei	—	4,08	1,57
	99,97	100,61	101,50

Nr. 1 lässt sich als $\acute{\bar{C}}u^3 \acute{F}e^2$ mit 0,9 pCt. metallischem Kupfer betrachten. Wenn das Blei in Nr. 2 als PbS enthalten ist, so kann dieser Dünnstein als $\acute{\bar{C}}u^3 \acute{R}^2$ (R = Fe, Pb, Zn) mit 11,5 pCt. metallischem Kupfer berechnet werden. Nr. 3 eignet sich zur Berechnung nicht.

Der Dünnstein wird sehr oft, bis zu 18 mal geröstet, und mit dem gerösteten Rohstein verschmolzen.

Die Schwarzkupferschlacken sind bräunlich schwarz, glänzend, krystallinisch, strahlig im Bruch, ja zuweilen mit kleinen Krystallen in Höhlungen bedeckt. Mitscherlich zeigte**), dass diese Krystalle identisch sind mit denen der Eisenfrischschlacken, also die Form des Olivins haben. Hausmann hat ihr Vor-

*) Winkler, Erfahrungssätze über die Bildung der Schlacken. Freiberg 1827. S. 40.

**) Abh. der Berl. Akad. d. Wiss. 1822—23.

kommen auch an anderen Orten (Lautenthal am Harz) nachgewiesen. Das spec. Gew. ist = 3,650 — 3,712 (Schlacke von Lautenthal nach Hausmann). Ihr chemisches Verhalten ist das der Eisenfrischschlacke.

Analysen: 1. Fahlun. a. Mitscherlich; b. Winkler. 2. Lautenthal. Walchner. 3. Röraas, Norwegen. Johnsen.

	1. a.	1. b.	2.	3.
Kieselsäure	30,93	32,79	29,24	31,44
Thonerde	—	—	1,24	7,86
Eisenoxydul	69,07	66,12	63,32	55,21
Manganoxydul	—	—	1,46	—
Magnesia	—	1,58	1,30	4,46
Kupferoxyd	—	Spur	2,64	98,97
	100.	100,49	K̇ 0,18	
			99,38	

Die Schwarzkupferschlacken von Fahlun u.s.w. sind also Eisenoxydulsingulosilikat, $\dot{F}e^2 \dddot{S}i$.

Die Theorie des Fahluner Hüttenprozesses entwickelte Mitscherlich*).

Aehnlich ist das Verfahren zu Atvidaberg in Oestergöthland, woselbst man blendereiche Kiese, welche von Quarz, Glimmer, Granat u. s. w. begleitet sind, verschmilzt, und daneben Gemenge von Rohstein und Schlacken aus älterer Zeit verhüttet. S. Bergwerksfreund. Bd. 13. B.- u. H. Ztg. 1859. Percy. Bd. I. S. 326.

2. Kupferarbeit auf den Hütten des Communion-Unterharzes (Ockerhütte)**).

Die Kupfer-Röst- und Schmelzprozesse dieser Hütten betreffen 1) die Kupfererze des Rammelsbergs bei Goslar, und 2) die bleihaltigen Kupfersteine und sonstigen kupferhaltigen Nebenprodukte der Bleiarbeiten.

Jene Kupfererze sind hauptsächlich ein höchst inniges Gemenge von Schwefel-, Kupfer- und Arsenikkies mit 4—6 pCt. Kupfer und $\frac{1}{8}$—$\frac{1}{4}$ Lth. Silber im Ctr., welches eine kleine Menge Gold enthält. Früher wurden sie in Haufen geröstet, jetzt aber benutzt man die entweichende schweflige Säure zur Darstellung von Schwefelsäure, und bedient sich zum Rösten sogenannter Kilns, kleiner Röstschachtöfen***).

---

*) A. a. O.

**) S. Kerl, die Rammelsberger Hüttenprozesse am C.-U. 2te Aufl. 1861.

***) Knocke in der B.- u. H. Ztg. 1859. Nr. 40. 43.

Zur Roharbeit setzt man die Beschickung aus 10 Th. geröstetem Kupfererz, 1—2 Th. geröstetem Kniess (mit Erz durchzogenen Thonschiefer), 1 Th. gebranntem Thonschiefer, 1—2 Th. Steinschlacken und 2—3 Th. Schlacken der eigenen Arbeit zusammen. Das Schmelzen erfolgt über sechs Fuss hohen Krummöfen und liefert Rohstein und Rohschlacken.

Der Rohstein enthält nach:

	Kerl. 1.	2.	Ulrich. 3.
Schwefel	23,98	24,32	24,26
Kupfer	61,66	61,86	57,62
Eisen	11,89	11,14	16,94
Nickel (Co)	1,16	2,09	—
Blei	1,37	—	—
Silber			0,06
	100,06	99,41	98,88

Die zur Bildung von Cu^2S, FeS (NiS, PbS) erforderlichen Schwefelmengen sind für

	1.	2.	3.
Kupfer	15,55	15,60	14,53
Eisen	6,79	6,36	9,68
Nickel (Co)	0,64	1,15	
Blei (Ag)	0,21		
	23,19	23,11	24,21

Nr. 1 und 2 sind also = $\acute{F}e\acute{C}u^2$

Nr. 3 ist = $\acute{F}e^2\acute{C}u^3$.

Der Rohstein führt 1—2 Lth. Silber im Ctr.

Die Rohschlacken enthalten nach:

	1. Breymann.		2. Kerl.	
Kieselsäure	23,50	= 26,13	21,62	= 23,26
Thonerde	3,50	3,89	5,15	5,51
Eisenoxydul	66,85	66,27	65,62	68,44
Kalk	3,34	3,71	2,57	2,76
Kupferoxydul	1,69	100.	2,26	100.
Schwefel	3,60		2,08	
	102,48		99,30	

Das Sauerstoffverhältniss ist hier:

	$\dot{R}$: $\ddot{Al}$: $\ddot{Si}$
1.	26,0 : 3 : 23,0
2.	18,5 : 3 : 14,4

Diese Schlacken sind mithin Singulosilikate, wenn man die Thonerde zur Kieselsäure rechnet.

Wegen des Arsenik- und Antimongehalts der Erze bildet sich bei der Roharbeit noch ein drittes unter dem Stein sich absetzendes Produkt, Königskupfer genannt, welches etwa 87 pCt. Kupfer und 5 — 6 Lth. Silber im Ctr. enthält, und das nach dem Verblasen in einem Spleissofen granulirt und mit verdünnter Schwefelsäure heiss behandelt wird, wobei man Kupfervitriol und einen silber- und bleihaltigen Rückstand gewinnt.

Die Zusammensetzung eines Unterharzer Königskupfers ist nach Bodemann:

Kupfer	81,87
Blei	10,26
Eisen	2,75
Silber	0,22
Antimon	2,55
Arsenik	1,01
Schwefel	0,60
	99,26

Der Rohstein wird zwei- bis dreimal geröstet, und dann als Rohrost mit gebranntem Thonschiefer in ähnlicher Art verschmolzen. Dadurch erhält man Schwarzkupfer (Rohrostschwarzkupfer), Kupferstein und Schlacken. Das erstere ist silberhaltig, wird im Spleissofen verblasen und gemeinschaftlich mit dem Kupferrostschwarzkupfer gaar gemacht, während der Stein nach 5—6maligem Rösten und darauf folgendem Schmelzen dieses letztere liefert.

Die von der Bleiarbeit herrührenden bleihaltigen Kupfersteine, welche 50—60 pCt. Kupfer und 2—2½ Lth. Silber enthalten, werden ebenfalls geröstet und liefern das Bleisteinrostschwarzkupfer, welches wie das übrige behandelt wird.

Antimon- und arsenikhaltige Beschickungen geben Anlass zur Bildung von Kupferspeise, welche der Bleispeise (S. 239) ganz ähnlich ist.

1. Kupferspeise von Ockerhütte. a. Bierwirth. b. Bruns.
2. Von Andreasberg. Bruns*).

*) B.- u. H. Ztg. 1859. Nr. 8.

	1. a.	1. b.	2.
Schwefel	5,48	1,47	0,50
Antimon	36,29	32,90	5,60
Arsenik	7,52	0,92	27,07
Wismuth	—	0,19	—
Kupfer	26,42	29,94	21,62
Eisen	23,10	23,39	2,51
Blei	2,91	3,95	9,13
Nickel	Spur	1,05	34,34
Kobalt	0,75	4,12	—
Zink	0,27	0,99 *)	—
	102,74	98,92	100,77

Wenn R die elektropositiven Metalle, Sb und As die elektronegativen und den Schwefel bezeichnet, so ist

Nr. 1 a. ungefähr $R^7 Sb^3$
1 b. „ $R^5 Sb$
2 „ $R^5 As$

Auch auf dem Oberharz findet eine ähnliche Verarbeitung des bei der Bleiarbeit zuletzt fallenden Kupfersteins (S. 236) statt. Derselbe wird nach 6—8maligem Rösten mit Schlackenzuschlägen auf Schwarzkupfer verschmolzen, welches 3¾—8 Lth. Silber im Ctr. enthält, und, wenigstens früher, gesaigert wurde. Auf denselben Hütten (Altenau, Lautenthal) verschmilzt man überdies Kupferkiese (die Kupferkiesarbeit), die im Mittel 18 pCt. Kupfer enthalten und welche bei der Roharbeit einen Stein liefern, welcher concentrirt und dann gleichfalls auf Schwarzkupfer verarbeitet wird.

3. Kupferarbeiten zu Freiberg.

Wie wir (S. 246) gesehen haben, geht aus der Bleisteinarbeit **Kupferstein** hervor, welcher durch **Spuren** concentrirt und bleiärmer wird. Man pocht und röstet ihn, und verschmilzt ihn mit veränderten Glättfrischschlacken und 2—3 pCt. Flussspath über den Schachtöfen, in welchen die Bleisteinarbeit zuvor beendigt wurde. Neben silberreichem Werkblei und etwas Speise erhält man dadurch Spurstein und Schlacken, die neben den Bleisteinschlacken zur Rohsteinarbeit im Flammofen dienen.

Der **Spurstein**, welcher 45—50 pCt. Kupfer enthält, wird

*) Einschliesslich 0,08 Kadmium.

abermals gepocht, geröstet und im Flammofen mit Quarz und Schwerspath verschmolzen. Soll er nach weiterer Concentration durch die Augustinsche Methode entsilbert werden, zu welchem Zweck er vom Blei möglichst befreit sein muss, so ist das Verhältniss der Zuschläge ein anderes, als wenn er zur Vitriolfabrikation dienen soll.

Ein Satz oder eine Charge besteht aus 18—25 Ctr. Spurstein, wovon die grössere Hälfte geröstet ist, und aus 10—12 Ctr. jener beiden Zuschläge, von denen die Hälfte bis zwei Drittel Quarz sind. Ist das Produkt zur Vitrioldarstellung bestimmt, so fügt man ½ Ctr. Steinkohlenklein (zur Reduktion des Bleioxyds) hinzu. Solcher Sätze verschmilzt man in 24 Stunden 6—7, und gewinnt neben dem Concentrationsstein schwarze glasglänzende ziemlich leichtflüssige Schlacken, welche wegen ihres Barytgehalts ein hohes spec. Gew. haben, 1—3 Kupfer enthalten, und sich vom Stein sehr gut absondern.

Bei dieser Concentrationsarbeit wird der schwefelsaure Baryt durch Kieselsäure und Schwefeleisen zersetzt; es entsteht ein leichtflüssiges Silikat von Baryt und Eisenoxydul, zugleich aber auch Schwefelbaryum, welches das oxydirte Kupfer wieder in den Stein zurückführt, indem es dasselbe in Schwefelkupfer verwandelt.

Der Concentrationsstein enthält 68—75 pCt. Kupfer, 3 bis 8 pCt. Blei, 0,3—5 pCt. Eisen. Wird er auf Kupfervitriol verarbeitet, so bleiben Silber, Blei und etwas Kupfer im Rückstande, der zur Bleiarbeit kommt. Wird er aber durch Rösten mit Kochsalz und Auslaugen des Chlorsilbers mittelst Kochsalzlauge entsilbert*), so verschmilzt man die Rückstände im Flammofen. Diese Rückstände enthalten das Kupfer als Oxyd, welches durch Zusätze von Schwefelkupfer oder Schwefeleisen zerlegt wird. Im letzteren Fall entsteht eine gewisse Menge Schwefelkupfer, welche mit dem Kupferoxyd sich in der oft angeführten Art zersetzt.

Bei dieser Rohkupferarbeit besteht ein Satz aus 12—14 Ctr. Rückständen und 6—8 Ctr. Kupferlech (Dünnstein) oder aus 16—18 Ctr. jener und 4—6 Ctr. Schwefelkies. Man feuert mit Steinkohlen, und erhält Rohkupfer mit 94—97 pCt. Kupfer und 0,4—0,5 pCt. Silber, welches in Sandformen abgestochen wird, und krystallinische Rohkupferschlacken von brauner oder ro-

*) S. die Extractionsmethoden beim Silber.

ther Farbe, die von 30 bis 60 pCt. Kupfer enthalten. Eine Analyse von Th. Richter gab:

Kieselsäure	15,33
Thonerde	2,60
Kupferoxydul	56,70
Eisenoxydul	15,00
Bleioxyd	4,41
Zinkoxyd	1,53
Kalk	2,93
Natron	1,50
	99,97

Wenn man die Thonerde zur Säure rechnet, so ist eine solche Schlacke = $\dot{R}^{12}\ddot{S}i^5$, also entweder ein Singulosilikat mit überschüssigem (beigemengtem) Kupferoxydul, oder eine Verbindung = $\dot{R}^4\ddot{S}i + 4\dot{R}^2\ddot{S}i$.

Die Bildung dieser kupferreichen Schlacken beweist, dass der Schmelzprozess ein oxydirender ist, und dass die Masse weit mehr oxydirtes Kupfer enthält, als durch das vorhandene oder erst entstehende Schwefelkupfer zersetzt werden kann. Man verfährt auf diese Art, um die Bildung von Dünnstein zu vermeiden, und schmilzt die Schlacken in denselben Oefen mit 40 pCt. Schwefelkies und 6—7 pCt. Flussspath zusammen. Dadurch erhält man Kupferlech (welches zu dem oben erwähnten Zwecke dient), d. h. einen grossentheils aus Schwefelkupfer bestehenden und 0,3 bis 0,4 pCt. Silber enthaltenden Stein, und Schlacken, deren Kupfer- und Silbergehalt auf 1—2 pCt., resp. 0,025 pCt. reducirt ist. Sie finden beim Verschmelzen der Bleisteinschlacken Anwendung.

Das Rohkupfer endlich wird raffinirt. S. Raffiniren des Kupfers.

4. Der Mansfelder Kupferschieferprozess.

In dem Thüringer Becken oder vielmehr in jenem grossen Bassin, welches vom Harz, dem rheinischen Schiefergebirge, dem Odenwald, Spessart und Thüringerwald umgeben ist, findet sich über dem Rothliegenden und unter dem Zechstein eine wenig mächtige aber in ihrer Ausdehnung sehr bedeutende und regelmässige Schicht, welche man als bituminösen Mergelschiefer oder als das Kupferschieferflötz bezeichnet, und auf welchem in der Grafschaft Mansfeld seit 7 bis 8 Jahrhunderten ein höchst wichtiger und interessanter Bergbau auf Kupfer und Silber umgeht. Es ist ein grau- oder blauschwarzes sehr dünnschiefriges Gestein, ein Gemenge von Kalk und Thon, von zer-

setzter organischer Substanz (bituminösen Theilen) überall durchdrungen und gefärbt, und eine eigenthümliche Fauna, namentlich Fischreste in Abdrücken, enthaltend.

Das Kupferschieferflötz ist mehrfach der Gegenstand wichtiger geognostischer Arbeiten, von Freiesleben*), Veltheim**), Plümicke***) u. A. gewesen, und danach hat man es entweder als ein eigenes Glied oder als die untere Abtheilung der Zechsteinbildung aufgefasst.

Seine Mächtigkeit wechselt zwischen 10 und 20 Zoll. Nicht in allen Theilen seiner horizontalen Verbreitung ist es erzführend, wie im Mansfeldischen und zu Riechelsdorf in Hessen; an einigen Orten, wie z. B. in der Gegend von Eisenach und Ilmenau, hat man in älterer und neuerer Zeit vergebliche Versuche gemacht, einen Kupferbergbau und Hüttenbetrieb darauf zu gründen. Aber auch in seiner ganzen Mächtigkeit ist das Flötz nicht erzführend oder wenigstens nicht in gleichem Grade, so dass sich der Erzgehalt öfter nur auf eine wenige Zoll mächtige Lage beschränkt.

Dieser Erzgehalt ist in der Masse des Kupferschiefers äusserst fein vertheilt, und verräth sich beim Ansehen nur dem geübten Auge. Hie und da finden sich einzelne Erzausscheidungen als Schnüre, oder auf gangartigen Spalten und Klüften, und nur in diesem Fall kann man über die Natur eines Theiles der Mineralien entscheiden, die im Gestein enthalten sind. Kupferglanz, Buntkupfererz, Kupferkies und die durch Oxydation derselben entstandenen Sekundärbildungen, sodann Schwefelkies, Zinkblende, Bleiglanz, Rothnickelkies†) und andere Nickelerze hat man für sich gefunden, aber die Hüttenprozesse lehren, dass ausser dem Kupfer, welches stets von Silber begleitet ist, dem Eisen, Nickel, Kobalt, Arsenik, Blei und Zink, auch Molybdän, Vanadin, Selen, Mangan, Antimon und wahrscheinlich noch manche andere Stoffe auf dieser merkwürdigen Lagerstätte vorkommen.

Das Schieferflötz wird in bergmännischer Hinsicht von unten nach oben in drei Abtheilungen: Letten, Kammschale und Schieferkopf unterschieden.

Sein Metallgehalt setzt sich aber auch in das Hangende und Liegende fort. Jenes ist Zechstein, und heisst das Dach, sein

*) Geognostische Arbeiten. Bd. 1—4.

**) Karsten's Archiv. Bd. 15.

***) Karsten's Archiv. Bd. 18.

†) S. Bäumler in der Ztschrft. d. d. geol. Ges. Bd. 9. S. 25.

dem Schieferflötz zunächst anstossender Theil bei Sangerhausen Noberge. Das Liegende ist ein heller Sandstein, Weissliegendes genannt, und der vom Flötz ab einige Zoll nach unten reichende erzführende, daher bauwürdige Theil führt den Namen Sanderze.

Die Mächtigkeit der bauwürdigen Schiefer steigt bis auf 7 Zoll.

Was den Kupfer- und Silbergehalt des Schiefers betrifft, so ist derselbe in den einzelnen Theilen des Mansfelder Bergdistrikts ungleich. In dem oberen oder Eisleber Revier enthalten die Schiefer bei 3—5 Zoll Mächtigkeit im Durchschnitt 2½—3½ Pfd. Kupfer im Ctr.*); das Minimum der Schmelzwürdigkeit ist 1¾ Pfd., das Maximum beläuft sich auf 5 Pfd.**). Im Ctr. des ausgebrachten Kupfers sind 18 bis 20 und mehr Loth Silber enthalten. Auf dem unteren oder Gerbstädt-Hettstädter Revier ist die Mächtigkeit der Schiefer 3—5 Zoll, der Kupfergehalt 2¼ bis 5 Pfd. im Ctr., und der Silbergehalt des Kupfers = 16—19 Lth.***). Im Sangerhäuser Revier werden die Noberge verhüttet, wenn sie wenigstens 1¾ Pfd. Kupfer im Ctr. führen. Auch das Dach kommt zur Verschmelzung mit den Schiefern, da es Körner von Kupferglanz enthält, die einen Metallgehalt von 1⅗—1¾ Pfd. haben. Von den Sanderzen ist die oberste ½ Zoll mächtige Lage oft sehr reich (bis 12 Pfd. Kupfer), aber 2—3 Zoll tiefer sinkt der Gehalt schnell (bis auf 2 Pfd.). Sanderze mit 4 Pfd. Kupfer und mehr werden mit den Schiefern verschmolzen, ärmere dagegen werden aufbereitet. Der mittlere Gehalt der schmelzwürdigen Sanderze wird zu 5½—6½ Pfd. Kupfer angegeben.

Für die Verhüttung der Schiefer besteht eine Anzahl von Hüttenanlagen, und zwar für das Sangerhäuser Revier die Sangerhäuser Hütte, für die Mansfelder Reviere aber die Ober- und Mittelhütte bei Eisleben, die Kreuz-Katharinen- und Eckardtshütte bei Leimbach, die Friedeburger-, Kupferkammer-, Gottesbelohnungs- und Saigerhütte bei Hettstädt.

Seit Agricola scheinen bis in die neuere Zeit die Mansfelder Hüttenprozesse ziemlich unverändert geblieben zu sein. Man

---

*) Der Ctr. Schiefer wird mit 104 ℔ ausgewogen, weil erfahrungsmässig 104 ℔ mit der Grubenfeuchtigkeit = 100 ℔ trockner Schiefer sind.

**) Einzelne Lagen, z. B. grobe Latte von Helbra, enthalten oft 8 ℔ Kupfer.

***) Nach einer Mittheilung des Hrn. Hüttenmstr. Hoffmann stellt sich das Kupferausbringen im Durchschnitt auf wenig mehr als 2½ ℔ aus dem Ctr. Schiefer, und ist der Silbergehalt des Kupfers im Allgemeinen zu 12—18 Lth. im Ctr. anzunehmen.

brannte die Schiefer, verschmolz sie auf Rohstein, concentrirte denselben durch abwechselndes Rösten und Schmelzen, verschmolz den Spurstein auf Schwarzkupfer und Dünnstein, und entsilberte jenes durch Saigerung. Die Uebelstände dieser alten Methode der Entsilberung veranlassten vor etwa dreissig Jahren den Bau eines Amalgamirwerkes nach dem Muster der Halsbrücke bei Freiberg, die Gottesbelohnung bei Gr. Oerner, und fortan wurde der grösste Theil des Kupfersteins nach dem Rösten mit Kochsalz der Amalgamation unterworfen. Aber auch dieses Verfahren hatte nur kurzen Bestand, weil zwei ausgezeichnete Mansfelder Hüttenleute sehr bald ganz neue, noch bessere Methoden erfanden, das Silber vom Kupfer zu scheiden, Augustin nämlich und Ziervogel die nach ihnen benannten Extractionsmethoden (seit 1840 und 1844) ins Leben riefen, von denen die letztere schliesslich den Sieg errang, wie wir beim Silber anführen werden. Aus dieser Umgestaltung der Silberscheidung haben sich in neuerer Zeit überhaupt Modifikationen des Hüttenbetriebs ergeben, wie die Einführung von Flammöfen, das Raffiniren des Kupfers u. s. w.

Ausser dem, was in früheren metallurgischen Werken (von Karsten u. A.) über die Mansfelder Hüttenprozesse bekannt geworden ist, vergleiche man:

Rivot: Kupferhüttenkunde, übersetzt von Hartmann. 1860.
Manès: Ann. des mines. I. Sér., IX. 1.
Lan: ibid. IV. Sér. XX. (B.- u. H. Ztg. 1852.)
Zeitschrift f. d. pr. B.-, H.- u. Salinenwesen. Bd. 3. (B.- u. H. Ztg. 1856.)
Bergwerksfreund. Bd. 22. (B.- u. H. Ztg. 1859. 1860.)
C. M. in der B.- u. H. Ztg. 1861. (Nr. 49—51.)

Jetzt findet auf den meisten der oben genannten Mansfelder Hütten die Roharbeit und das Spuren des Rohsteins statt. Die Extraction des Silbers und das Verschmelzen der entsilberten Rückstände erfolgt auf Gottesbelohnung, das Raffiniren des Kupfers und das Gaarmachen auf der Saigerhütte bei Hettstädt.

Wir versuchen, im Nachfolgenden einen Abriss der Mansfelder Hüttenprozesse in ihrer dermaligen Gestalt zu geben, müssen uns aber auch auf das ältere Verfahren beziehen, dessen Produkte vielfach chemisch untersucht sind. Nur die Silberextraktion und das Gaarmachen und Raffiniren des Kupfers behalten wir besonderen späteren Kapiteln vor.

Das Brennen der Schiefer. 1 Fuder Schiefer wiegt 60 Ctr. à 104 ℔ = 6240 ℔. Man stürzt 2—600 Fuder (12000 bis 36000 Ctr.) auf einer Unterlage von Holz zu einer abgestumpften

Pyramide auf, und brennt die Masse innerhalb 2—6 Monate. Der Bitumengehalt ist die Ursache des leichten Brennens, dessen Zweck wesentlich die Entfernung desselben, der Feuchtigkeit und eines Theils Kohlensäure ist. Daneben bildet sich etwas schweflige Säure und ein ansehnlicher Theil des Eisens oxydirt sich. Die Schiefer haben nach dem Brennen am Gewicht $\frac{1}{8}$, am Volum $\frac{1}{10}$ verloren, sehen grau oder gelblich aus, sind aufgeblättert, hie und da sogar gesintert. Die Analysen roher und gebrannter Schiefer (von Berthier und Grunow) sind bei dem geringen Metallgehalt nicht von grossem Belang.

Die Roharbeit. Die gebrannten Schiefer werden gattirt, je nachdem sie mehr kalkig, thonig oder sandig sind. Hierauf bildet man aus ihnen die Beschickung mit einem Zuschlag von $6\frac{2}{3}$ pCt. Flussspath und 5 pCt. Spurschlacken (welche mit dem Stein in Berührung gewesen und kupferhaltig sind). Indem man ein Fuder Schiefer 8—10 Zoll hoch aufschüttet, dann den Flussspath und die Schlacken daraufbringt, und in solcher Weise mehrere Gemische auf einander schichtet, entsteht eine sogenannte Stadel.

Die für die Roharbeit dienenden Oefen sind Gross- und Kleinöfen, von denen jene zwei Formen, diese nur eine haben. Erstere haben eine Rast und sind 16—20 Fuss hoch. Der Kernschacht besteht im unteren Theil aus behauenen Sandsteinen (Rothliegendes). Es sind Brillenöfen, deren eines Auge abwechselnd 12 Stunden offen bleibt. Die Windzuführung erfolgt durch Cylindergebläse und Cagniardellen, und ein besonders mit Braunkohlen gespeister Lufterhitzungsapparat erwärmt die Gebläseluft auf 100—120°. Das Brennmaterial besteht in Koaks. Die Koaksgichten wiegen 80—120 ℔, und es kommen auf eine Gicht bei kaltem Winde 5—6 Ctr., bei heissem Winde 7—8 Ctr. Schieferbeschickung.

Man setzt beim Aufgeben die Beschickung gegen die Formwand, die Kohlen mehr gegen die Vorwand. Im Anfang der Campagne wird an den einen Zoll in den Ofen reichenden Formrüssel eine Nase angeschmolzen, die nach der Mitte des Ofens gerichtet wird, um zu verhüten, dass die Ofenwände ungleichmässig angegriffen werden. Die Formen selbst schützt man durch ein Gemisch von nassem Lehm und Stroh. Den Schmelzgang beurtheilt man aus dem Ansehen der Nase, und setzt, wenn sie sich verlängert und dunkel wird, einige leichtere Gichten, wenn sie sich hingegen verkürzt und zu hell wird, einige schwerere.

Bei normalem Gange verschmilzt man täglich in einem Kleinofen 2—2½, in einem Grossofen 4—5 Fuder Schiefer.

Durch diesen Schmelzprozess erhält man die metallischen Sulfurete des Kupferschiefers in Form von Rohstein, während Kieselsäure, Thonerde und Kalk mit dem Eisenoxydul der gebrannten Schiefer, dem Flussspath und den Schlacken die Rohschlacke bilden. Sind die Schiefer thonig oder kalkig, so müssen die Zuschläge (die Schlacken) wenigstens Bisilikate sein, um noch Basis aufnehmen zu können. Wenn aber die Beschickung eine wesentliche Menge von Sanderzen enthält, so können die Zuschläge natürlich basischer sein, und es ist für diesen Fall selbst ein grösserer Zusatz von Flussspath nothwendig, falls die zur Verfügung stehenden Schlacken nicht genügen.

Von einem Fuder Schiefer rechnet man 5—6 Ctr. Rohstein, d. h. 100 Th. Kupferschiefer geben 8—10 Th. metallischer Sulfurete und 55 Ctr. Schlacken. Man hängt in den noch flüssigen Stein einen eisernen Haken so tief ein, dass nur ein Oehr am oberen Ende hervorragt, und fährt nach 6 Stunden, wenn der Stein erstarrt ist, einen zweirädrigen Karren darüber, an welchem ein Haken in jenes Oehr eingreift, worauf durch eine Bewegung der (bei Grossöfen 15—20 Ctr. schwere) Kupfersteinboden in die Höhe gehoben und alsdann weiter gefahren wird. Nach äusserlichem Reinigen von Schweel zerschlägt man ihn in Stücke.

Der Rohstein ist röthlich grau, ins Bläuliche, krystallinisch, läuft auf der frischen Bruchfläche mit Farben an und bedeckt sich nach langem Liegen an der Luft mit einem grünen Ueberzug, welcher aus schwefelsaurem Kupferoxyd u. s. w. besteht; zugleich aber bildet sich freie Schwefelsäure, welche durch Anziehung von Wasser bewirkt, dass der Stein sich mit Tropfen saurer Flüssigkeit bekleidet, welche die Umgebung corrodirt. Er soll jetzt im Mittel 35 Pfd. Kupfer und 6¼ Lth. Silber im Ctr. enthalten.

In Ermangelung neuerer Analysen von Mansfelder Rohsteinen führen wir hier die früheren an, um so mehr, als die Roharbeit keine wesentliche Aenderung erfahren hat.

Obwohl der Rohstein für gewöhnlich nicht krystallisirt erscheint, so gelingt es doch leicht, ihn in deutlichen Krystallen zu erhalten, wenn man ihn in einer Umgebung von Gestübemasse langsam abkühlen lässt. Er erscheint dann in Formen des regulären Systems, nämlich als Oktaeder, oft mit untergeordneten Würfelflächen. Die Flächen sind glatt und glänzend, und entweder roth oder blau angelaufen. Ich habe zwei Proben unter-

sucht: a. Von der Katharinenhütte (1833); Oktaeder mit Würfel. b. Reine Oktaeder, spec. Gew. = 4,73. c. Säulenförmige Aggregate von Oktaedern, spec. Gew. = 4,735. d. Derbe Masse, die Unterlage dieser Krystalle. Analysirt wurde der beim Abschlämmen einer grösseren Menge von d. erhaltene schwerste Theil.

1.

	a.		Schwefel.	b.		Schwefel.
Schwefel	28,70			26,76		
Kupfer	43,62	=	11,00	47,27	=	11,92
Eisen	23,35		13,34	19,69		11,25
Mangan, Zink, Nickel (Co)	3,45		1,90	4,09		2,26
	99,12		26,24	97,81		25,43

	c.		Schwefel.	d.		Schwefel.
Schwefel	26,51			26,43		
Kupfer	48,30	=	12,18	50,06	=	12,63
Eisen	19,22		10,98	19,77		11,29
Mangan	1,27		0,75	0,91		0,54
Zink	1,42		0,71	1,56		0,78
Nickel (Co)	2,88		1,53	1,22		0,64
Blei	0,24		0,04	0,69		0,11
	99,84		26,19	100,64		25,99

Hieraus folgt, dass die krystallisirten Rohsteine isomorphe Mischungen der Sulfurete von Kupfer, Eisen, Nickel, Zink u. s. w. sind, und zwar im Allgemeinen Mischungen aus 1 At. Eisen- und Kupfersulfuret,

$$\acute{\overline{Cu}}\,\acute{Fe}.$$

Analysen gewöhnlicher Rohsteine:

	2.	3. a.	3. b.	4.
	Kupferkammerhütte.			Desgl.
	Soutzos.	Lindner.	Wiehage.	Heine.
	(In mein. Labor.)	(In mein. Labor.)		(1844.)
Schwefel	32,00	30,63	29,40	29,37
Kupfer	23,58	27,61	28,31	33,49
Eisen	38,42	38,13	37,00	30,37
Zink	5,67 (Zink + Nickel)	3,17 (Zink + Nickel)	1,36	4,60
Nickel (Co)			2,56	1,32
Blei	—	—	—	0,69
Silber	—	—	—	0,16
	99,67	99,54	98,63	100.

	5. Mansfelder Hütte. Heine. (1844.)	6. Oberhütte. Heine. (1844.)	7. Sangerhäuser H. Heine. (1831.)
Schwefel	26,88	25,81	26,44
Kupfer	44,38	50,67	52,44
Eisen	20,29	18,22	20,49
Zink	5,48	3,05	?
Nickel (Co)	1,10	0,84	?
Blei	1,58	1,10	0,41
Silber	0,29	0,31	0,13
	100.	100.	99,91

Die berechneten Schwefelmengen sind für

	2.	3a.	3b.	4.	5.	6.	7.
Kupfer	5,95	6,96	7,41	8,45	11,19	12,78	13,22
Eisen	21,95	21,79	21,14	17,35	11,59	10,41	11,71
Zink }	2,33	1,70	0,68	2,30	2,74	1,52	—
Nickel }			1,41	0,73	0,61	0,46	—
Blei (Ag)	—	—	—	0,14	0,30	0,23	0,08
	30,23	30,45	30,64	28,97	26,43	25,40	25,01

Da dieselben mit den gefundenen ziemlich gut übereinstimmen, so gehören auch die nichtkrystallisirten Mansfelder Rohsteine zur ersten Abtheilung, oder zu denen, welche weder Metall noch Subsulfurete enthalten. Ihr sehr wechselnder Kupfergehalt von 24 bis über 50 pCt. lässt sie als isomorphe Mischungen erscheinen, in denen Kupfer- und Eisensulfuret als $\acute{\text{Cu}}\acute{\text{Fe}}^3$ (2, 3), $\acute{\text{Cu}}\acute{\text{Fe}}^2$ (4), $\acute{\text{Cu}}\acute{\text{Fe}}$ (5—7), vorhanden sind.

Die **Rohschlacke** ist glasig, schwarz, dunkelgrün, bräunlich, grau oder blau gefärbt. Ihre Zusammensetzung stellen folgende Analysen dar:

	1. Berthier.	2. Hoffmann. a.	2. Hoffmann. b.	3. Dürre.	4. Ebbinghaus.	5. Heine*). a.	5. Heine*). b.
Kieselsäure	49,8	48,22	50,00	48,38	54,13	53,83	57,43
Thonerde	12,2	16,35	15,67	18,17	10,53	4,43	7,83
Kalk	19,2	19,29	20,29	19,50	19,41	33,10	23,40
Magnesia	2,4	3,23	4,37	3,02	1,79	1,67	0,87
Eisenoxydul	13,2	10,75	8,73	5,89	10,83	4,37	7,47
Kupferoxydul	—	0,75	0,67	0,23	2,03	0,25	0,30
Zinkoxyd (Ṅi)	—	1,26	1,11	3,57	—	—	—
Fluor	1,1	—	—	0,99	—	2,09	1,97
	97,9	99,85	100,84	99,75	98,72	99,74	99,27

*) Nr. 2—4 sind mit Proben von der Kupferkammerhütte in meinem La-

Die Sauerstoffgehalte sind:

	$\dot{R} : \overset{...}{Al} : \ddot{Si}$	$\dot{R}, \overset{...}{Al} : \ddot{Si}$
2a.	3,7 : 3 : 10,1	1 : 1,5
2b.	4,0 : 3 : 10,9	1 : 1,5
3.	3,1 : 3 : 9,1	1 : 1,5
4.	5,4 : 3 : 17,6	1 : 2,1
5a.	16,0 : 3 : 41,6	1 : 2,2
5b.	7,1 : 3 : 25,2	1 : 2,5

Hiernach sind diese Rohschlacken theils Singulo- und Bisilikate (Nr. 2 und 3), theils letztere, theils Bi- und Trisilikate.

Nach Kersten enthalten die blauen Rohschlacken Vanadin und zuweilen Molybdän*).

Diejenige Schlacke, welche sich zwischen dem Stein und den Heerdwänden anlegt, heisst Schweel, und enthält Steintheile, weshalb sie in den Ofen zurückkommt; die den Stein im Heerd zuletzt bedeckende heisst Krätze (Gekrätz). Die übrige Schlacke wird zum Theil zu Steinen geformt.

Bei dem Schieferschmelzen bilden sich ausserdem eigenthümliche metallische Massen, sogenannte Eisensauen, welche früher den Schmelzraum oft so verengten, dass der Ofen ausgeblasen werden musste. Stücke von mehr als 20 Ctr. sind nicht selten, und ihre Entfernung ist bei ihrer Härte sehr beschwerlich. Etwas von ihnen fliesst mit den Schmelzprodukten in den Heerd, und sammelt sich unter dem Stein. Lange hielt man sie für metallisches Eisen; Berthier fand darin 89,4 Eisen, 7,8 Kobalt, 2,0 Kupfer und 1,8 Schwefel, aber erst Heine hat durch genaue Untersuchungen erwiesen**), dass sie, analog den Speisen, Verbindungen des Eisens, Kupfers, Nickels und Kobalts mit elektronegativen Körpern sind, welche zum grossen Theil aus Molybdän, sodann aus Phosphor, Schwefel und Kohlenstoff bestehen.

In der Regel haben sie das Ansehen eines sehr feinkörnigen, lichten, grauen Roheisens; zuweilen aber sind sie silberweiss und dann gewöhnlich grobblättrig. Sie sind sehr hart, aber zugleich spröde, so dass sie sich pulvern lassen. Das specif. Gewicht ist bei grobkörnigen Abänderungen = 7,578 nach Heine, 7,218 nach

boratorio gemacht. Nr. 5 sind Rohschlacken von Sangerhausen; a. eine grüne glasige, bei stärkerem Flussspathzuschlag gefallen, b. eine graue poröse bimssteinartige.

*) Poggend. Ann. Bd. 51. S. 539.

**) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 9. S. 177.

Stromeyer; bei feinkörnigen = 7,883 und 7,389 nach beiden Beobachtern. Sie schmelzen vor dem Löthrohr, besonders leicht die feinkörnigen (nach Stromeyer unter Verbreitung eines knoblauchartigen Geruchs). Salpetersäure und Königswasser lösen sie auf, wobei anfänglich schwarze Schüppchen sich ausscheiden, die der Säure länger widerstehen. Chlorwasserstoffsäure greift sie viel schwerer an; es entwickelt sich etwas Schwefelwasserstoff und die beim Auflösen von Kohleneisen entstehende riechende Verbindung, während eine kohlige Substanz sich abscheidet.

1. Grobkörnige, und 2. feinkörnige Varietät, nach Stromeyer. 3. Grobkörnige, 4. a. und b. feinkörnige, in dünnen Streifen jene durchziehend, nach Heine.

	1.	2.	3.	4.	
				a.	b.
Kohle	0,38	0,48	1,415	1,309	0,871
Schwefel	2,06	0,92	0,085	0,461	0,596
Phosphor	1,25	2,27	6,044	4,583	3,514
Arsenik	1,40	2,47	—	—	—
Kiesel	0,35	0,39	—	—	—
Molybdän	9,97	10,19	9,133	27,327	28,465
Eisen	76,77	74,60	73,256	57,680	57,909
Nickel	1,15	1,28	4,631	5,500	3,418
Kobalt	3,25	3,07	0,772		0,670
Kupfer	3,40	4,32	1,788	2,488	2,446
Mangan	0,02	0,01	—	—	—
	100.	100.	97,124	99,348	97,909

Die von Stromeyer untersuchte Eisensau hatte man anfänglich für Meteoreisen gehalten*). Sie ist übrigens öfter noch reicher an Molybdän, denn eine sehr feinkörnige silberweisse Abänderung gab mir 45,59 pCt. Molybdän, 44,65 Eisen, 3,39 Nickel und Kobalt, 1,54 Kupfer und 0,92 Kiesel. Ihr spec. Gew. ist = 7,939**).

Berthier behauptete mit Unrecht, dass die Eisensauen den ganzen Kobaltgehalt der Erze aufnehmen, denn dieses Metall findet sich auch im Rohstein, von dem es in die Spursteine und die durch deren Auslaugen erhaltenen Vitriole übergeht.

---

*) Poggend. Ann. Bd. 28. S. 551.

**) Solche molybdänreiche Abänderungen erhält man besonders durch Umschmelzen (Verändern) der Ofensauen.

Der Hauptbestandtheil der Eisensauen ist ohne Zweifel eine Verbindung von Molybdän und Eisen (Nickel, Kobalt, Kupfer), die mit Phosphoreisen und Kohleneisen gemengt ist. Der Schwefel und ein Theil des Kupfers dürften eingemengtem Rohstein angehören.

Künstlicher Feldspath. Ein sehr interessantes Nebenprodukt der Roharbeit, welches man aber bisher nur selten beobachtet hat, ist der Feldspath, dessen künstliche Bildung bis dahin noch unbekannt war. Man fand ihn zuerst in dem oberen Hohofen von Sangerhausen im Mai 1834 beim Ausräumen der Ofenbrüche. Blass violette, röthlich weisse oder durch Kohle schwärzlich gefärbte Krystalle sassen an der Formwand, 12 bis 16 Zoll über der Form, unter einer halbgeschmolzenen schweelartigen Kruste, in den Ritzen der geborstenen Ofensteine, und auf einer Lage dichter graphitähnlicher Kohle, die in Gestalt dünner Schalen die Gestellsteine des Ofens bedeckt.

Auch derb fand man den Feldspath, mit zinkischen Ofenbrüchen und Ofensteinmassen verwachsen, von gleicher Farbe. Nach Beendigung der nächstfolgenden Schmelzcampagne fanden sich auch an der Vorwand des Ofens unter einer Schale von Blende Feldspathkrystalle, die jedoch sichtlich gleichzeitiger Entstehung mit den früher gefundenen waren.

Die Krystalle haben grösstentheils die Adularform, das rhombische Prisma, die Abstumpfung der scharfen Seitenkanten und die vordere schiefe Endfläche; die beiden letzteren, die Hauptspaltungsrichtungen, bilden einen rechten Winkel. Auch Zwillinge und Vierlinge kommen vor. Heine*) und Abich**) haben sie untersucht.

Ausserdem haben sich früher, jedoch als Seltenheit, auf der Leimbacher Hütte Krystalle von Feldspath gefunden. Es sind vorherrschend Vierlinge, glasglänzend, grau. Sie sitzen auf Ofensteinmasse, von der sie eine dünne Schicht Bleiglanz zum Theil trennt. Sie sind neuerlich von mir untersucht worden:

---

*) Poggend. Ann. Bd. 34. S. 531. Auch Kersten ebendas. Bd. 33. S. 336.

**) Geolog. Beobachtungen. S. 7.

	Sangerhausen. Heine. a.	b.	Abich. Sp. G. = 2,56	Leimbach. R. 2,665
Kieselsäure	64,533	65,953	65,03	63,96
Thonerde	19,200	18,501	16,84 }	20,04 (Thonerde und Eisenoxyd)
Eisenoxyd	1,200	0,685	0,88 }	
Kalk	1,333	4,282	0,34	0,43
Kupferoxyd	0,266	0,128	0,30	Mg 0,54
Kali		} 10,466	15,26	12,49
Natron			0,65	0,65
		100,015	Mn 0,36	98,21
			Mg 0,34	
			100.	

Da es bis jetzt nicht gelungen ist, den Feldspath durch Zusammenschmelzen seiner Bestandtheile noch überhaupt durch Schmelzen zu krystallisiren, weil er zähflüssig wird, und man ihn gewöhnlich nicht lange genug in der erforderlichen hohen Temperatur erhalten kann, so ist seine Bildung in den Kupferhohöfen um so interessanter. Seine Bestandtheile liefern die Beschickung und die Asche der Kohlen, und die violette Färbung verdankt er dem Gehalt an Manganoxyd.

Das Spuren des Rohsteins. Früher wurde der kupferreiche Rohstein mehrfach geröstet und dann auf Schwarzkupfer verschmolzen, der ärmere aber concentrirt, und der so erhaltene Spurstein in gleicher Art verhüttet. Mit Einführung der Amalgamation beschränkte man das Spuren, und entsilberte die Kupfersteine unmittelbar.

Der Rohstein wird gespurt, aber neben den Röststadeln hat man angefangen, auch Muffelöfen zu benutzen und die schweflige Säure zur Fabrikation von Schwefelsäure zu verwerthen (für welchen Zweck der Rohstein, noch schwach glühend, mit Wasser befeuchtet und dann zerstampft wird), gleichwie man das Verschmelzen des gerösteten Steins nicht mehr in Schacht-, sondern in Flammöfen vornimmt.

Das Rösten des in Stücke von Wallnussgrösse zerschlagenen Rohsteins in Stadeln führt man so aus, dass man auf einem aus Holz und Kohlen hergerichteten Röstbett zunächst die Hälfte der ganzen Röstpost (200—2000 Ctr.), dann 1 Tonne Kohlen, hierauf die zweite Hälfte jener, und zu oberst wiederum 1 Tonne Kohlen nebst Steingrus aufschüttet. Die Dauer des Röstens beträgt 2—4 Wochen, und die nicht gut gerösteten Stücke erhalten ein zweites Feuer.

Der geröstete Rohstein gelangt in einen Flammofen, dessen

Heerdsohle aus Quarz mit einem Schlackenzusatz bei starkem Feuer festgeschmolzen ist. Eine Charge besteht aus 36—40 Ctr. Stein, 2½—4 Ctr. arme Sanderze (80—85 pCt. Kieselsäure und 2—3 % Kupfer enthaltend) und 1 Ctr. Rohschlacke. Als Brennmaterial dient ein Gemenge von Braun- und Steinkohlen. Man schmilzt bei starker Hitze ein, arbeitet die Masse alle 2—3 Stunden tüchtig durch, und zieht, wenn sie vollkommen flüssig ist, die Schlacken ab, was man noch einmal wiederholt. Hierbei beurtheilt man aus dem Ansehen des Steins seine richtige Beschaffenheit: er muss grau und im Bruch nicht strahlig sein; dann hält er etwa 65 pCt. Kupfer. Ist er schwarz und strahlig, so ist die Concentration noch nicht vollendet, weshalb man durch Zulassen von Luft mehr Eisen zu oxydiren und zu verschlacken sucht. Hierauf wird sofort eine zweite Charge eingesetzt, und erst, nachdem diese in gleicher Art behandelt worden, sticht man den Stein in Wasser ab, wodurch er die Form von Granalien erhält.

Ein Flammofen macht wöchentlich 20 Chargen, und das Ausbringen des Spursteins beträgt etwa 46 pCt. vom Rohstein. Der Spurstein wird entsilbert (s. Extraction des Silbers).

Analysen von Flammofen-Spurstein liegen nicht vor. Ein im Schachtofen auf Kupferkammerhütte früher gefallener enthielt nach der Analyse von Ebbinghaus (in mein. Labor.):

Schwefel	24,35		
Kupfer	51,37	= 12,96	Schwefel
Eisen	18,67	10,67	
Zink, Nickel etc.	6,54	3,49	
	100,93	27,12	

Da die Differenz im Schwefel 2,77 pCt. beträgt, so müssten entweder 10—11 pCt. Kupfer metallisch zugegen sein, oder er müsste

Eisen	9,00		Eisen	9,67
Schwefel	5,14		Schwefel	2,76
Sulfuret	14,14	und	Halbsulfuret	12,43

enthalten, und würde dann nahezu $\acute{\mathrm{R}}^2 \acute{\mathrm{R}}$ sein.

Die Spurschlacken enthalten höchstens 0,5 pCt. Kupferoxydul, ausserdem aber 10 pCt. Kupfer als eingemengten Stein. Sie dienen bei der Roharbeit als Zuschlag.

Die früheren waren mehr steinig als glasig, bläulichschwarz, wenig glänzend oder matt. Sie wurden von Chlorwasserstoffsäure zersetzt und enthielten nach zwei Analysen:

	Wornum.	Hoffmann.
	(In mein.	Labor.)
Kieselsäure	33,18	34,11
Thonerde	11,22	8,46
Eisenoxydul	32,03	37,68
Kalk	17,14	13,38
Magnesia	2,96	4,57
Kupfer*)	1,90	0,68
Schwefel	nicht best.	0,46
	98,43	99,34

und waren also Singulosilikate.

In früherer Zeit laugte man die gerösteten Roh- und Spursteine mit Wasser aus, um Kupfervitriol darzustellen, dampfte die Lauge in Bleipfannen ein und liess sie in kupfernen Gefässen krystallisiren. Die Mutterlauge wurde mit Rohlauge vermischt, krystallisirt, und dies nochmals wiederholt. Zuletzt blieb eine dunkelgefärbte Mutterlauge, Schwarzlauge genannt. Aus dieser schoss sogenannter schwarzer Vitriol an, ein Salz in oft ansehnlich grossen blauschwarzen Krystallen von der Form des Eisenvitriols (oft nur das rhombische Prisma mit der schiefen Endfläche, zuweilen ausserdem noch Zuschärfungsflächen aus der Diagonalzone der letzteren, noch schärfer geneigte vordere schiefe Endflächen, eine hintere, Abstumpfungen der stumpfen Seitenkanten des Prisma's u. s. w.). Dieser Vitriol ist interessant durch seinen Reichthum an isomorphen Basen; er enthält nämlich Kupferoxyd, Eisenoxydul, Manganoxydul, Zink-, Kobalt- und Nickeloxyd und Magnesia und, wie die Form zeigt, 7 At. Wasser.

Die Krystalle des schwarzen Vitriols sind zuweilen verwachsen mit anderen von hellbläulichgrüner Farbe. Diese sind ein bisher noch nicht in dieser Art beobachtetes Kali-Doppelsalz, interessant durch die hier stattfindende Ansammlung des Kalis. Sie enthalten nämlich nach meiner Untersuchung:

		Sauerstoff.	
Schwefelsäure	35,56		21,33
Kupferoxyd	4,47	0,90	
Eisenoxydul	0,52	0,13	
Zinkoxyd und Nickeloxyd mit etwas Kobalt u. Mangan	15,27	3,06	4,34
Magnesia	0,63	0,25	
Kali	18,39		3,12
Wasser	25,16		22,36
	100.		

*) Z. Theil als Oxydul.

Sie sind mithin $(\dot{R}\ddot{S}+\dot{K}\ddot{S})+6\dot{H}$, und haben die Form der analog zusammengesetzten Kali- und Ammoniakverbindungen, in denen $\dot{R}$ nur eine der hier vorhandenen isomorphen Basen ist.

Durch Einlegen von Eisen oder Eisensauen in die Schwarzlauge hat man früher Cementkupfer theils in Blechform, theils in ausgezeichneten haar- und fadenförmigen Gestalten abgeschieden*). (Auch aus Kupfervitriollaugen scheidet sich zuweilen metallisches Kupfer in schwammiger und krystallinischer Form ab, wie Clement-Desormes zuerst beobachtete. Es beruht diese Erscheinung auf dem Vorhandensein von etwas schwefelsaurem Kupferoxydul, welches sich in das Oxydsalz und Metall zerlegt.)

Das Verschmelzen der entsilberten Rückstände. Nachdem der Kupferstein vorsichtig geröstet worden, laugt man, wie wir später sehen werden, das schwefelsaure Silberoxyd durch Wasser aus. Das Kupfer befindet sich in den Rückständen als Kupferoxyd, welches einer einfachen Reduktion bedarf. Man knetet diese Rückstände in kegelförmigen Haufen mit 10 pCt. Thon zu Batzen (Klössen) an, die man auf Gerüsten und den Zügen der Röstöfen trocknet, beschickt sie mit 16 — 24 pCt. Schlacken, wozu man 2 — 3 pCt. gerösteten Dünnstein setzt, und verschmilzt die Beschickung über 18 Fuss hohen einförmigen Brillenöfen mit Koaks und kalter Luft, wodurch man etwa 81,5 Th. Schwarzkupfer und 4 Th. Dünnstein nebst Schwarzkupfer- (Dünnstein-)schlacken erhält.

Ehe die Amalgamation im Mansfeldischen eingeführt wurde, röstete man den Kupferstein todt, d. h. bis zur Entfernung fast allen Schwefels und nannte ihn dann Gaarrost. Derselbe bestand hauptsächlich aus Kupferoxydul, und stellte bei seiner graurothen Farbe und blättrigen Textur künstliches Rothkupfererz dar, war selbst mitunter, wie dieses, in regulären Oktaedern krystallisirt. Hier und da war ihm schon reducirtes Kupfer, zum Theil haar- und drahtförmig, beigemengt, oder vielmehr gleichsam herausgewachsen. Eine von Rupe in meinem Laboratorio untersuchte Probe gab:

Kupfer	51,97
Eisen	20,39
Sauerstoff	13,61
Schwefel	2,11
In Säuren Unlösliches	11,92
	100.

*) S. Plümicke in Schweigg. Journ. Bd. 44. S. 89.

Hieraus folgt, dass Kupferoxydul und Eisenoxydoxydul die Hauptmasse bilden, welche mit etwas Kupfer- und Eisensulfuret, Eisenoxyd und Kohle gemengt ist.

Eine andere Probe gab 67,59 Kupfer; 10,56 Eisen; 0,67 Zink und Nickel; 1,64 Schwefel; 8,67 Sauerstoff und 9,49 unlösliche Substanz, Kieselsäure und Kupferoxyd enthaltend. Sie musste hiernach ziemlich reich an metallischem Kupfer sein.

Der Gaarrost wurde mit geröstetem Dünnstein, und mit Rohschlacken in etwas kleineren Oefen, als die Schieferschmelzöfen, verschmolzen, und gab Schwarzkupfer, Dünnstein und Schwarzkupfer- (Dünnstein-)schlacken.

Das Schwarzkupfer enthält jetzt 92—95 pCt. Kupfer und 17—18 Grän Silber. Drei Proben zeigten nach Gerhardt*) folgende Zusammensetzung:

	1.	2.	3.
Kupfer	92,75	92,60	92,68
Blei	2,21	1,43	1,87
Eisen	1,78	2,18	1,93
Nickel (Co)	1,07	0,18	0,62
Zink	1,26	2,18	1,72
Silber	0,04	0,18	0,11
Schwefel	0,83	1,15	0,99
	99,94	99,90	99,92

Die Zusammensetzung der Schwarzkupfer vor Einführung der Silberextraction zeigen folgende Analysen, wovon die drei ersten in meinem Laboratorio angestellt sind:

	1. Lade.	2. Hoffmann.	3. Ebbinghaus.	4. Berthier.
Kupfer	88,87	89,13	92,83	95,45
Blei	5,96	0,97	2,79	—
Eisen	3,40	4,23	1,38	3,50
Nickel (Co) } Zink }	1,97	3,98	1,05	—
Silber	nicht best.	nicht best.	0,26	0,49
Schwefel	nicht best.	1,07	1,07	0,56
		99,38	99,38	100.

Der Dünnstein, der seinen Namen deshalb führt, weil er oft in sehr dünnen Blättern aus dem Heerd abgehoben werden kann, enthält in Höhlungen und Blasenräumen aber auch in der

*) B.- u. H. Ztg. 1861. Nr. 51.

dichten Masse immer metallisches Kupfer in feiner haarförmiger Gestalt. Er enthält jetzt 50—60 pCt. Kupfer und 6—8 Grän Silber. Proben älteren Dünnsteins zeigen folgende Zusammensetzung:

	1. Berthier.	2. De la Trobe.	3. Schlieper.	4. Boujoukas.
Schwefel	22,6	22,17	20,01	24,38
Kupfer	59,8	57,27	59,18	61,23
Eisen	15,8	16,32	16,07	15,19 (Eisen, Zink, Nickel)
Zink, Nickel	—	2,55	2,97	
	98,2	98,31	98,23	100,80

	5. (Kupferkammerhütte.) Peters.	6*). (Gottesbelohnung.) Dürre.
Schwefel	21,33	20,48
Kupfer	70,45	71,99
Eisen	6,43	5,49
Zink, Nickel	0,37	1,31
Blei	—	0,41
	98,58	99,68

Wenn diese Steine das Eisen (Zink, Nickel) als Sulfuret enthalten, so ist die Menge des beigemengten metallischen Kupfers in

2.	3.	5.	6.
11,63	22,42	1,18	9,91 pCt.

Nimmt man aber Anstand, so grosse Quantitäten, wie in Nr. 2, 3 und 6 anzunehmen, so ist klar, dass diese Steine FeS und Fe^2S enthalten müssen.

Die Dünnsteinschlacke (Schwarzkupferschlacke) ist schwarz, steinig, wird von Säuren zersetzt, und enthält nach den in meinem Laboratorio ausgeführten Analysen:

	1. Lade.	2. Gehrenbeck.	3. Dürre.
Kieselsäure	38,15	37,90	29,91
Thonerde	—	—	7,31
Eisenoxydul	47,22	49,23	45,14
Kalk	11,56	9,07	5,77
Magnesia	0,03	1,47	1,25
Kupferoxydul	2,86	1,59	2,42
Zinkoxyd	—	—	5,45
Nickeloxyd (Co)	—	—	2,10
	99,82	99,26	99,38

Sie ist demnach ein Singulosilikat.

*) Alle diese Analysen, mit Ausnahme der ersten, stammen aus meinem Laboratorio her.

Auf der Friedrichshütte bei Riechelsdorf in Hessen werden Kupferschiefer (Unterschiefer und Noberge) und Sanderze wie im Mansfeldischen verschmolzen. Bei der grossen Uebereinstimmung der metallurgischen Prozesse hier wie dort würde es unnöthig sein, den Gang derselben zu wiederholen, und nur eine Reihe von Analysen der dort fallenden Produkte, welche von Genth herrührt*), veranlasst ihre Erwähnung.

Die Schiefer werden in Quantitäten von 100 — 150 Fuder (1 Fuder = 50 Ctr.) gebrannt, und mit Schwarzkupferschlacken der Roharbeit unterworfen. Der Rohstein wird, mit Kohlen gemengt, 9 — 10 mal geröstet, der Gaarrost mit Rohschlacken beschickt, und im Krummofen auf Schwarzkupfer verschmolzen.

Die Rohschlacke ist amorph, meist schwarz, hat ein spec. Gew. = 2,834, (a.). Die rothbraunen Parthien (b.) haben ein spec. Gew. = 2,683. Bei Zusatz von Sanderzen ist sie blasig, wiegt 2,731 (c.). Alle werden von Chlorwasserstoffsäure unter Gallertbildung zersetzt.

	a.	b.	c.	
Kieselsäure	48,23	44,47	51,44	
Thonerde	6,51	12,96	19,32	
Eisenoxydul	14,13	7,85	5,88	
Kalk	23,06	21,20	17,80	
Magnesia	3,35	7,00	1,40	
Manganoxydul	0,65	0,30	0,89	
Kupferoxyd	0,58	Oxydul 1,23	—	
Kali	3,73	2,90	1,78	
Natron	0,88	0,87	0,65	
	101,12	$\dot{Mo}$ 0,38	$\acute{Fe}$ 1,04	
		99,16	$\acute{Cu}$ 0,67	= 0,11 Schwefel
			$\acute{\acute{\acute{Mo}}}$ 0,20	
			101,07	

Ausserdem Spuren von Nickel und Kobalt.

In a. und c. verhält sich der Sauerstoff der Basen und der Kieselsäure = 1 : $1\frac{2}{3}$; in b. = 1 : $1\frac{1}{3}$; es sind mithin Gemenge von Singulo- und Bisilikaten, was bei den Mansfelder Schlacken nur zum Theil der Fall ist.

Mit dem Namen Schwiel und Schwielschlacke bezeichnet man unreinere Rohschlacken, welche sich am Rande des Heerdes ansetzen. Jener ist körnig krystallinisch, aschgrau oder grünlich;

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 37. S. 193.

spec. Gewicht = 3,024, diese ist ein Gemenge von Rohschlacken, Schwiel, Steinpartikeln und Kohle. Der Schwiel enthielt:

Kieselsäure	45,41
Thonerde	18,11
Eisenoxydul	6,31
Kalk	18,49
Magnesia	7,15
Manganoxydul	0,84
Kupferoxyd	0,30
Molybdänoxydul	0,25
Kali	3,09
Natron	0,70
	100,65

Diese Schlacke zeigt das Sauerstoffverhältniss von 1 : 1¼.

Bei dem Schieferschmelzen sublimiren sich Schwefel, arsenige Säure, Realgar, Bleiglanz und Zinkblende. Letztere ist krystallinischblättrig; spec. Gew. = 3,784, und besteht aus:

Schwefel	31,89
Zink	57,51
Eisen	4,08
Blei	2,79
Kupfer	1,06
Mangan	0,55
Calcium	1,06
Molybdän	0,15
	99,05

Der Rohstein ist krystallinisch, körnig, speissgelb, bald röthlich und bläulich anlaufend; enthält Blasenräume mit haarförmigem Kupfer *). Untersucht wurden a. die oberste Scheibe im Heerd, spec. Gew. = 5,223; und b. die unterste Masse, der Kupfersteinkönig; spec. Gew. = 5,147.

	a.	b.
Schwefel	28,29	26,57
Kupfer	42,95	43,81
Eisen	27,08	24,96
Blei	1,21	0,87
Silber	—	0,09
Nickel **)	0,57	1,14
Mangan	—	2,33
Calcium	0,44	0,96
	100,54	100,63

*) Dies ist sonst keine Eigenschaft des Rohsteins.

**) Mit Spuren von Kobalt.

Diese beiden Analysen geben ein entgegengesetztes Resultat, insofern nämlich a. mehr, b. hingegen weniger Schwefel hat, als die Metalle bedürfen, um Sulfurete zu bilden, denn die berechneten Schwefelmengen sind für a. 27,17, für b. 28,25 pCt. Es wäre gewiss unstatthaft, wenn man in a. das Vorhandensein einer höheren Schwefelungsstufe, etwa Eisensesquisulfuret, annehmen, in b. hingegen 6¾ pCt. metallisches Kupfer voraussetzen wollte, und man darf wohl glauben, dass auch diese Rohsteine, gleich denen des Mansfeldischen, nur aus Sulfureten bestehen.

Auch die Eisensauen wurden untersucht. a. Die mit dem Stein in den Heerd geflossenen sind krystallinisch feinkörnig, stahlgrau ins Zinnweisse; spröde; spec. Gew. = 7,549. — b. Die vom Sohlstein des Ofens sind grobkörniger, stahlgrau, spec. Gew. = 7,466, und enthalten in sparsamen Blasenräumen kleine Oktaeder (von Eisen?), die zahnartige und gestrickte Aggregate bilden, so wie ein wenig haarförmiges Kupfer.

	a.	b.
Kohlenstoff	1,12	0,73
Schwefel	0,31	0,59
Phosphor	0,04	1,04
Kiesel	1,28	2,98
Molybdän	6,98	—
Eisen	84,24	86,64
Kobalt	2,85	3,61
Kupfer	4,52	5,19
	101,34	100,78

Von Nickel nur Spuren. Von den Mansfelder Eisensauen unterscheiden sie sich durch einen grösseren Gehalt an Eisen und Kiesel, einen geringeren an Molybdän und Phosphor.

Die Schwarzkupferschlacke ist schwarz, glasglänzend, körnig; spec. Gew. = 3,512. Sie enthält:

Kieselsäure	31,72
Thonerde	2,83
Eisenoxydul	47,80
Kalk	8,06
Magnesia	3,86
Kobaltoxyd	0,25
Kupferoxyd	1,07
Molybdänoxydul	0,23
Kali	3,68
Natron	1,26
	100,76

Sie ist ein Singulosilikat, in Uebereinstimmung mit der mansfeldischen.

Der Dünnstein bildet dünne krystallinische Platten mit Ausscheidungen von Kupfer; spec. Gew. = 5,004. Er besteht aus:

Schwefel	22,51
Kupfer	61,26
Eisen	13,70
Kobalt	4,11
	101,58

Von Nickel und Mangan Spuren.

Nach dieser Analyse ist er

Eisensulfuret	21,53	=	7,83	Schwefel
Kobaltsulfuret	6,30	=	2,19	„
Kupfersulfuret	62,01	=	12,49	„
Metall. Kupfer	11,74		22,51	„
	101,58			

Das Schwarzkupfer hat ein spec. Gew. = 7,305, und ist sehr feinkörnig; a. obere Scheibe, b. Schwarzkupferkönig (Rest im Heerde).

	a.	b.
Kupfer	83,29	92,24
Eisen	1,66	1,41
Blei	0,31	0,89
Silber	0,06	0,10
Nickel	3,28	4,15
Kobalt	Spur	Spur
Calcium	0,05	0,13
Magnesium	0,01	Spur
Kalium	0,03	0,10
Schwefel	11,31	0,98
	100.	100.

Die Gase der Kupferrohöfen des Kupferschieferprozesses.

Wenn auch diese Ofengase nicht die Wichtigkeit derer in Eisenhohöfen haben, so ist es dennoch für die Beurtheilung der Schmelzprozesse und des Brennstoffsverbrauchs von grossem Werth, ihre Zusammensetzung zu kennen. Bunsen hat die der Friedrichshütte in Hessen und Heine die der Mansfelder Hütten untersucht*).

*) Bunsen in Poggend. Annalen. Bd. 50. S. 81. 637. — Heine im Bergwerksfreund. Bd. 5. Nr. 14. ff.

Ofengase der Friedrichshütte. Die Mischung derselben wurde untersucht beim Betriebe:

1. mit Koaks und heisser Luft.
2. mit Koaks und $\frac{1}{5}$ Holzkohlen, bei heisser Luft.
3. mit Holzkohlen und heisser Luft.
4. mit Holzkohlen und kalter Luft.

A. Aus den oberen Teufen.

	1.	2.	3.	4.
Pressung des Windes	18 Lin.	18 Lin.	17 Lin.	19 Lin.
Temperatur desselben	135°	123°	125°	10°
Temperatur der Gichtgase	300°	250°	200°	
Gesammelt unter der Gicht	6 Fuss	5 Fuss	5 Fuss	5 Fuss.
Stickstoff	68,45 *)	68,31	66,94	67,97
Kohlenoxyd	13,62	17,19	18,03	19,07
Kohlensäure	11,81	10,62	10,67	5,41
Grubengas	2,63	2,81	3,49	3,77
Wasserstoff	1,94	—	—	0,92
Schweflige Säure	1,55	1,07	0,87	0,86

B. Aus den unteren Teufen.

	1.	2.	3.	4.
Pressung des Windes	19 Lin.	18,5 Lin.	18 Lin.	19 Lin.
Temperatur desselben	143°	135°	155°	10°
Temperatur der Gichtgase			280°	285°
Gesammelt unter der Gicht	12 Fuss	12,5 Fuss	12 Fuss	12 Fuss.
Stickstoff	70,52	68,99	66,74	64,66
Kohlenoxyd	2,79	0,61	5,52	11,05
Kohlensäure	21,03	23,42	18,30	20,11
Grubengas	1,47	5,86	2,07	0,53
Wasserstoff	3,17	—	6,98	3,44
Schweflige Säure	1,04	1,12	0,48	0,21

Die Differenzen in der Menge der einzelnen Gase lassen sich hiernach leicht erkennen, insbesondere, was das Maximum an Kohlenoxyd (und Grubengas in A.) bei Holzkohlen und kaltem Winde betrifft.

In den Ofengasen der oberen Teufen steht der Sauerstoff zum Stickstoff fast genau in demselben Verhältniss wie in der atmosphärischen Luft, in denen der unteren Teufen dagegen, wo das Brennmaterial durch die Hitze zersetzt wird, und seine flüchtigen Produkte bildet, findet sich dies constante Verhältniss nicht.

*) Volumprozente.

Bunsen schliesst hieraus, dass nur die ersteren die mittlere Zusammensetzung der Ofengase darstellen. Er berechnet ferner, dass das Gewicht der Brennmaterialien, welches in gleichen Zeiten von gleichen Luftmengen und unter übrigens gleichen Umständen verbrannt wird, folgendes ist:

1.	von Koaks bei heissem Winde	100 Theile
2.	„ $\frac{4}{5}$ Koaks und $\frac{1}{5}$ Holzkohlen bei heissem Winde	108 „
3.	„ Holzkohlen bei kaltem Winde	109 „
4.	„ Holzkohlen bei heissem Winde	118 „
5.	„ dergl. im Eisenhohofen	147 „

Da der Verlust an Brennmaterial, den das Entweichen der Ofengase mit sich führt, sich zu der Gesammtmenge von jenem verhält wie die zur Verbrennung der Gase nöthige Sauerstoffmenge zu der in den verbrannten Gasen enthaltenen, so beträgt

	in 1.	2.	3.	4.
der benutzte Kohlenstoff	60,8	58,8	56,2	50,4
der verlorene Kohlenstoff	39,2	41,2	43,8	49,6

Hieraus ergiebt sich, dass der Kohlenverbrauch am geringsten bei Holzkohlen und heisser Luft, am grössten bei Koaks und heisser Luft war, dass im günstigsten Falle noch nicht zwei Drittel des Brennmaterials zur Benutzung gelangen, immer aber bei den Kupferschmelzöfen der Verlust an Brennstoff viel geringer ist, als im Eisenhohofen, wo er bekanntlich auf 75 pCt. steigt, was von der durch die viel grössere Schachthöhe bedingten stärkeren Kohlenoxydbildung herrührt.

Da die kleinste Menge Kohle die grösste Wirkung zeigt, wenn sie sich beim Verbrennen in Kohlensäure verwandelt, das Umgekehrte aber für Kohlenoxydgas gilt, so muss sich unter sonst gleichen Umständen der Brennwerth der Ofengase umgekehrt wie die verbrauchte Kohlenmenge verhalten.

Es geht aber auch der Theil Wärme verloren, der die Gichtgase auf ihre jedesmalige Temperatur bringt. Bei Anwendung von Koaks mit $\frac{1}{4}$ Holzkohle, wie es auf der Friedrichshütte gewöhnlich geschieht, fand sich, dass der dadurch bewirkte Brennstoffverlust 8,8 pCt., im Ganzen also 50 pCt. oder die Hälfte des Ganzen beträgt. Derselbe steigt bei Holzkohlen und kaltem Winde auf 58 pCt.

Die Kupferschiefer-Hohofengase sind theils brennbar, theils nicht; sie stehen an der Grenze der Brennbarkeit. Ihr Gehalt an brennbaren Gasen ($\dot{C}$, H, CH) beträgt 20—24 pCt., während der der Eisenhohofengase bei Holzkohlen und heissem Winde

30,5 pCt. ausmacht, so dass sie nicht der allgemeinen Anwendung fähig sind, wie diese.

Gase der Mansfelder Oefen. Sie sind von Heine ausführlich untersucht worden.

Zu den Versuchen dienten die Gase der älteren Schieferschmelzöfen der Kreuzhütte bei Leimbach, welche mit zwei Formen versehen waren und mit Koaks betrieben wurden. Die Pressung des kalten Windes war 10″ Wassersäule, die des heissen (von 212° C.) 11″ 6‴ — 13″ 3‴.

Die nachfolgenden Resultate beziehen sich auf einen und denselben Ofen (Nr. II.).

Erhitzte Luft.

	Rothenburger Koaks.		Harte Laubholzkohlen.	
Unter der Gicht	3′	6′	3′	6′
Stickstoff	67,85	69,10	60,98	61,27
Kohlenoxyd	10,04	11,95	28,90	30,77
Kohlensäure	20,80	18,67	6,34	4,14
Grubengas	—	—	0,30	0,22
Wasserstoff	—	—	2,68	1,94
Schweflige Säure	1,31	0,99	0,80	1,66

Kalte Luft.

	Berliner Koaks.		Harte Laubholzkohlen.	
Unter der Gicht	3′	6′	3′	6′
Stickstoff	46,41	66,09	33,38	61,02
Kohlenoxyd	22,47	23,04	35,80	32,48
Kohlensäure	25,25	8,90	15,44	3,28
Grubengas	—	—	1,54	—
Wasserstoff	4,92	1,97	12,73	2,69
Schweflige Säure	0,95	—	1,11	0,53

Der Kohlensäuregehalt ist mithin an der Gicht stets grösser als weiter unten. Koaks geben mehr Kohlensäure als Holzkohlen, sind mithin vortheilhafter. Die Menge des Kohlenoxyds ist am geringsten bei Koaks und heisser Luft, am grössten bei Holzkohlen und kalter Luft. Grubengas und Wasserstoff sind Destillationsprodukte der Holzkohlen. Diese Resultate stehen in vollkommenem Einklange mit den früher angeführten und zeigen, dass der Verlust an Brennmaterial jedenfalls sehr bedeutend ist, und die Einführung von Gas-Flammöfen ein grosser Fortschritt in den metallurgischen Schmelzarbeiten sein würde.

Das Gaarmachen des Kupfers.

Es ist schon früher angeführt worden, dass alles Schwarzkupfer, um es von den beigemischten fremden Metallen und dem Schwefel zu befreien, gaar gemacht werden müsse. Dies gilt also nicht nur von demjenigen, welches aus entsilbertem Rohstein erblasen wurde, sondern auch von dem, welches entweder durch Amalgamation oder Saigerung vom Silber getrennt ist.

Das Gaarmachen geschieht entweder in Heerden, Gaarheerden, oder in Flammöfen (Spleissöfen und Raffiniröfen).

Das Gaarmachen in Heerden. Der Gaarheerd besteht aus einer runden Vertiefung, die mit Thon oder schwerem Gestübe ausgeschlagen ist, 18—24 Zoll Durchmesser und 6—8 Zoll Tiefe besitzt, und 3—8 Ctr. Kupfer fasst. In Schweden wendet man grössere Heerde an, welche 18—30 Ctr. aufnehmen, aber je unreiner das Kupfer ist, um so kleiner pflegt man den Heerd zu wählen, was besonders von den Saigerkupfern gilt. Für das Gebläse ist eine Form, und für den Abfluss der Schlacken eine Oeffnung oder Schlackentrift vorhanden.

Das Schwarzkupfer wird auf die glühenden Kohlen, mit denen der Heerd gefüllt ist, gelegt, und mit Hülfe des Gebläses eingeschmolzen. Der Sauerstoff der Luft oxydirt Eisen, Blei, Schwefel u. s. w., und diese Oxyde verbinden sich mit der Kieselsäure aus der Heerdmasse und der Asche der Kohlen zu einer Schlacke, Gaarschlacke.

Zwar wird auch Kupfer oxydirt, und in Kupferoxydul verwandelt, doch reducirt sich dies auf Kosten jener Metalle und des Schwefelkupfers wieder, indem es sich in dem flüssigen Kupfer auflöst und seinen Sauerstoff an Eisen, Blei, Zink, Nickel, Schwefel u. s. w. abgiebt. Sobald daher die fremden Stoffe fast abgeschieden sind, löst sich Kupferoxydul theils im flüssigen Kupfer auf (macht dasselbe übergaar), theils geht es in die Schlacken, daher deren anfänglich schwarze Farbe im Verlauf des Prozesses in Braun oder Roth übergeht. Bredberg hat sehr zweckmässig einen Zuschlag von Quarz beim Gaarmachen angewandt, und einen Heerd aus Kalkstein mit $\frac{1}{3}$ Thon empfohlen, der besonders, wenn man Kieselsäure für die Bildung der Schlacken hinzufügt, ihrer Einwirkung besser widersteht.

Die Gaarprobe besteht gewöhnlich darin, dass man einen Eisenstab, das Gaareisen, in das Kupfer taucht und in kaltem Wasser ablöscht. Man prüft das angesetzte Kupfer, den Gaar-

spahn, in Bezug auf Farbe und Geschmeidigkeit. Bildet er eine starke Rinde, die nicht biegsam ist, so ist das Kupfer noch nicht gaar. Erscheint er dagegen als ein dünnes Blatt, oder als netzförmiger Ueberzug und ist dehnbar, so ist die Gaare erreicht. Schreitet der Prozess fort, so wird das Kupfer sehr übergaar und die Probe ist alsdann bräunlich, brüchig, und bildet mehr bartartige Auswüchse auf dem Gaareisen. Dass aber der übergaare Zustand bei reinem und unreinem Kupfer etwas ganz anderes sei, wurde schon früher gesagt.

Nach erfolgter Gaare wird das Gebläse in Ruhe versetzt, die Oberfläche des Metalls von Schlacken und Kohle gereinigt, mit Wasser begossen und das erstarrte Kupfer in Scheiben abgehoben, die man in Wasser taucht, wodurch sich ihre Oberfläche mit einer dünnen hochrothen Schicht von Kupferoxydul bedeckt. Man erhält so das Scheiben- oder Rosettenkupfer, und einen Rest im Heerde, den König. Da sehr übergaares Kupfer sich nicht in so dünne Scheiben reissen lässt, wie man sie im Handel verlangt, so können sehr unreine Kupfer nicht so stark gaar gemacht werden, als es für die bessere Qualität des Metalls erforderlich wäre.

Das Gaarmachen im Flammofen. Da das Gaarmachen ein Oxydationsprozess ist, so muss es unpraktisch erscheinen, ihn in Heerden und bei Berührung mit Kohlen vorzunehmen. Indessen altes Herkommen, geringere Kostspieligkeit, verglichen mit der Construktion und Unterhaltung von Flammöfen, so wie die Angabe, dass in Heerden weniger Kupfer verschlackt werde, haben dazu beigetragen, dass man letztere sehr allgemein verbreitet findet. In England jedoch benutzt man schon seit langer Zeit Flammöfen, aber dort wird auch das Schwarzkupfer in denselben dargestellt, daher diese Methode erst im folgenden Abschnitt zu beschreiben ist. Auch in Deutschland und Frankreich hat man allerdings längst Flammöfen zum Gaarmachen des Kupfers, sogenannte Spleissöfen, welche den Treibheerden ähnlich, und wie diese mit einem Gebläse versehen sind. Der vertiefte runde Heerd wird aus Thon und Sand oder schwerem Gestübe hergestellt, und fasst 20 — 70 Ctr. Kupfer. Gewöhnlich sind zwei Formen vorhanden, und zwei Stichöffnungen leiten das gaar gemachte Kupfer in zwei Spleissheerde. Statt der beweglichen Haube der Treibheerde überspannt hier ein gemauertes Gewölbe den Heerd.

In neuerer Zeit hat man das englische Verfahren des Gaarmachens oder Raffinirens in Zugflammöfen auf dem Continent, namentlich in Freiberg und im Mansfeldischen, eingeführt, wo-

durch man jetzt weit reineres Kupfer erhält. Wir sind mithin genöthigt, schon bevor wir den englischen Kupferprozess besprechen können, diesen letzten Theil der Arbeit in derjenigen Art zu schildern, wie er bei uns zur Anwendung gelangt.

Das Schwarzkupfer wird im Ofen eingeschmolzen, um so langsamer, je unreiner es ist. Durch die eindringende Luft werden die fremden Stoffe und mit ihnen ein Theil des Kupfers oxydirt. Die das Metall bedeckenden Schlacken zieht man von Zeit zu Zeit ab, um die Wirkung des Sauerstoffs nicht zu früh zu unterbrechen. Der Vorgang ist theoretisch derselbe wie im Gaarheerd, und das Kupfer wird zuletzt oxydulhaltig, d. h. übergaar. Ist dies in gehöriger Art erfolgt, so überschüttet man die schlackenfreie Metalloberfläche mit grobem reinem Holzkohlenklein, und stösst in die Masse eine Stange frischen Holzes ein, mit welcher man sie durchrührt. Diese Arbeit heisst das Polen; sie bezweckt natürlich dasselbe, was das Hammergaarmachen des Kupfers auf besonderen Kupferhämmern, nämlich die Reduktion des Kupferoxyduls durch die Kohle und die Zersetzungsprodukte des Holzes, so dass eine lebhafte Gasentwicklung oder ein Aufkochen des Kupfers das Polen begleiten.

Nach dem, was wir früher über den Einfluss des Kupferoxyduls auf reines und unreines Kupfer gesagt haben, leuchtet ein, dass bei letzterem das Polen nicht so weit getrieben werden darf, dass das Kupferoxydul vollständig reducirt ist. Auch wenn sich ein Einfluss der Kohle auf die Beschaffenheit des Kupfers bestätigen sollte, würde es bei reinem Kupfer nöthig sein, nicht zu lange zu polen. Es werden daher bei diesem Prozess Proben genommen, und es wird die Festigkeit, Geschmeidigkeit, das Ansehen und die Farbe der Bruchfläche geprüft. Im Anfang ist letztere körnig, matt, ziegelroth, später treten die freilich nur durch Uebung scharf erkennbaren Merkmale des geschmeidigen (hammergaaren) Kupfers, die eigenthümliche blassrothe Farbe neben Metallglanz und Schimmer hervor, die bei weiter fortgesetzter reducirender Wirkung der Kohle einem gröberen Korn und einer gelblicheren Farbe Platz machen. Selbst während des rechtzeitigen Ausschöpfens ändert sich die Qualität des Kupfers, und muss durch Proben ermittelt werden.

Schon früher (S. 253) wurde angeführt, dass geschmolzenes Kupfer vor dem Erstarren sprützt, einen Kupferregen giebt, d. h. dass eine Unzahl kleiner stark rotirender Kupferkörner in die Höhe geworfen wird. Diese Erscheinung tritt im Gaarheerde wie

im Flammofen ein, nachdem der grösste Theil der fremden Stoffe oxydirt und verschlackt ist, und folgt beim Raffiniren auf eine kochende, treibende Bewegung des Metalls. Nach Herter*) dauern diese Erscheinungen beim Raffiniren von Mansfelder Kupfer 1—2 Stunden. Giesst man nachher eine Probe aus, so presst sich ein Theil des Metalls aus der erstarrenden Oberfläche heraus, wobei man deutlich den Geruch der schwefligen Säure bemerken kann, während das Innere des Gussstücks blasig, von grobkrystallinischer und faseriger Struktur ist. Im weiteren Verlauf des Raffinirens wird die Erscheinung schwächer, die Blasen werden mikroskopisch und das Steigen hört auf.

Th. Böttger erklärte dieses Verhalten aus einer Entwicklung von schwefliger Säure, welche durch Oxydation des im Schwarzkupfer enthaltenen Schwefelkupfers durch das Kupferoxydul in der Metallmasse entsteht und von ihr aufgelöst wird, und in der That fanden Herter und Gurlt, dass wenn man in geschmolzenes hammergaares Kupfer schweflige Säure leitet, das Metall sprützt und beim Ausgiessen steigt.

Lange hat man das Steigen und Undichtwerden des Kupfers durch einen geringen Zusatz von Blei (1 pCt.) beseitigt, was freilich die Qualität des Kupfers verschlechtert. Nach Böttger bedarf man dieses Mittels nicht, wenn man beim Polen abwechselnd eine höhere und niedere Temperatur anwendet, und durch lebhaftes Arbeiten das absorbirte Gas austreibt. Hier kommt aber jedenfalls auch das in Betracht, was früher (S. 253) über die Vorsichtsmaassregeln beim Ausgiessen von Kupfer gesagt wurde**).

Das Raffiniren des Freiberger Schwarzkupfers (auf dem Kupferhammer Grünthal) geschieht im Flammofen bei Braunkohlenfeuerung in Quantitäten von 36—40 Ctr., welche bei Abschluss der Luft in 3—4 Stunden einschmelzen, worauf man die Schlacken abzieht, und die Hitze 1½ bis 2 Stunden, innerhalb deren das Metall sich in einer Art von kochender Bewegung befindet, unterhält, wobei sich wenig Schlacken bilden, aber viel schweflige Säure entwickelt. Fallen die von Zeit zu Zeit genommenen Proben dicht und grobkörnig aus, so ist das Kupfer übergaar, und man fängt nun an zu polen, bis die Gaare erreicht ist, wozu im Ganzen 15—16 Stunden gehören. Man bringt 93 bis

*) Bergwerksfreund. Bd. 14. (Polytechn. Centralbl. 1852. S. 156.)

**) Nach Böttger ist das Steigen des Kupfers unabhängig von der Temperatur beim Ausgiessen, und muss jenes in der beschriebenen Art und Weise (Periode des Dichtmachens) beseitigt werden.

94 pCt. raffinirtes Kupfer aus und verschmilzt die Raffinirschlacken mit Zuschlag von Fluss- und Schwerspath über einem Krummofen zu unreinerem Kupfer, welches beim späteren Raffiniren hinzugesetzt wird.

Das Mansfelder Schwarzkupfer wird zum grösseren Theil in Heerden rohgaar gemacht, deren je zwei an einander stossen und abwechselnd im Gange sind. Diese Doppelheerde sind mit Flugstaubkammern für das Sprützkupfer versehen, werden aus einem Gemenge von 8 Vol. rothen thonigen Lehms und 1 Vol. Holzkohlenpulver (Heerdgestübe) geschlagen, und mit Koaks betrieben. Man setzt 6—7½ Ctr. Schwarzkupfer auf den Heerd, welches in 1—1½ Stunden einschmilzt, worauf man die Kohlen, die Schlacken und die Nase der Form beseitigt, frische Kohlen aufgiebt und die (3—4) obersten Scheiben vom letzten Gaarmachen hinzufügt. Nachdem auch diese eingeschmolzen und die Schlacken abgezogen sind, nimmt man Proben, und schreitet nach erfolgter Rohgaare zum Kühlen und Rosettenreissen. Man erhält so 89—90 pCt. Gaarkupfer in 80—100 Rosetten, von denen die 3 oder 4 oberen beim nächsten Gaarmachen wieder zugesetzt werden.

Dem Gaarkupfer giebt man in einzelnen Fällen die Hammergaare in denselben Heerden, indem man das Kupfer nach eingetretener Rohgaare noch 10—12 Minuten übergaar macht, dann mit Kohlen bedeckt und wie beim Raffiniren polt.

Auch das Raffiniren ist im Mansfeldischen seit 1843 eingeführt, und hatte man zu dem Ende einen Generator-Flammofen construirt*), dessen Generator aus vier über einander liegenden Räumen bestand, und der mit einem Gebläse versehen war, welches die aus Kohlen in der Glühhitze entstandenen Gase (Kohlenoxyd u.s.w.) mittelst erhitzter aus 7 Düsen strömender Luft verbrannte. Jetzt bedient man sich jedoch der Zugflammöfen mit besonders eingerichteter Feuerungsstätte für harte Holzkohlen, die einen Schachtofen von oblongem Querschnitt und mit einem gewöhnlichen Rost bildet, in welchen man etwa 76 Ctr. Schwarzkupfer innerhalb 6—7 Stunden einschmelzen lässt (reineres Kupfer schmilzt schwerer als unreines, allein man verzögert gerade bei diesem das Schmelzen, um den Beimengungen zur Oxydation Zeit zu lassen). Man zieht die Schlacken von Zeit zu Zeit ab, giebt nach dem ersten Abziehen Luftzug und stärkere Hitze (das Verblasen, 1—2 Stunden

*) S. B.- u. H. Ztg. 1861. Nr. 51.

dauernd), wobei sich viel schweflige Säure entwickelt, und lässt die Bratperiode, d. h. das Treiben und Aufkochen des Kupfers, etwa 2½—4 Stunden dauern, worauf man durch Aufwerfen von Kohlengestübe die dünnflüssige Schlacke abkühlt und abzieht, und nun bei verstärkter Hitze eine ruhig fliessende Metallmasse erhält, welche das Kupfer im Zustande der Rohgaare darstellt. Dann folgt die Periode des Dichtmachens, indem man eine frische Birke von 18—20 Fuss Länge und 4—5 Zoll und mehr Stärke möglichst tief bis auf die Heerdsohle in die Mitte des Kupfers einstösst und in demselben bewegt. Die Folge ist eine lebhafte Gasentwicklung und ein Umherwerfen des Kupfers. Nach einer halben Stunde zieht man die Schlacke ab, wiederholt das Polen, und nimmt eine Probe, die mit concaver Oberfläche erstarren, feinkörnig oder dicht und hakig im Bruch und ganz blasenfrei sein muss. Endlich schreitet man znm Zähemachen, d. h. man reinigt die Oberfläche von Schlacke, bedeckt sie mit Kohlen und polt das Kupfer unter denselben.

Dass die Art des Ausgiessens oder Auskellens von Wichtigkeit sei, folgt aus dem Früheren; die Temperatur ist angemessen, wenn das Metall in der Schöpfkelle klar fliesst und einen grünen Schein verbreitet. Sollte der Zeitpunkt überschritten sein (oder, wie man gewöhnlich annimmt, das Kupfer Kohle aufgenommen haben), und lichter, glänzender, grobkörniger oder faserig erscheinen, so entfernt man die Kohlen und wiederholt bei geöffneten Zügen das Polen und Dichtmachen.

Das Raffiniren erfordert 15—17 Stunden, das Ausbringen beträgt 81—86 pCt. Raffinatkupfer (8—8,5 ausserdem aus dem Gekrätz).

Statistische Nachrichten über den Mansfelder Hüttenbetrieb ergeben für 1860:

Verschmolzen wurden 1,196563 Ctr. Schiefer.
Gewonnen wurden 102044 „ Rohstein.
Concentrirt wurden 90537 „ des letzteren zu 42944 Ctr. Spurstein.
Entsilbert wurden 47000 Ctr. Stein; aus den Rückständen erhielt man 31508 Ctr. Schwarzkupfer, und aus diesem

im Heerde	16122,64 Ctr.	Gaarkupfer
im Flammofen	13849,29 „	Raffinatkupfer
in Summa	29971,93 Ctr.	

Zusammensetzung des Gaarkupfers. Es ist schon im Früheren hervorgehoben, dass nicht jedes Gaarkupfer rein sei,

dass es neben einer kleinen Menge fremder Metalle Kupferoxydul enthalte, und zwar um so mehr desselben, je unreiner es sei.

Das aus Kupferschiefer dargestellte enthält als einen beständigen Begleiter eine gewisse Menge Nickel, welches seine Farbe heller macht. Ein grosser Theil des beim Gaarmachen entstehenden Nickeloxyds geht nebst Kupferoxydul in die Gaarschlacken, ein anderer jedoch löst sich gleich letzterem in der Metallmasse auf, und krystallisirt beim Erkalten, wobei er sich wegen seines geringeren spec. Gewichts in den obersten Theilen des Kupfers anhäuft. Schon längst hat man die obersten Kupferscheiben aus dem Gaarheerd als unreiner erkannt und beim nächsten Gaarmachen wieder zugesetzt, Genth bewies jedoch zuerst*), dass dieselben mit krystallisirtem Nickeloxyd durchwachsen sind, welches den Zusammenhang des Metalls unterbricht, und dessen Verwendung unmöglich macht.

Löst man derartiges Gaarkupfer in Salpetersäure auf, so bleibt das Nickeloxyd in Form kleiner regulärer Oktaeder von braungrauer Farbe zurück, deren spec. Gew. = 5,745 ist, und welche von Säuren nicht angegriffen werden. Sie enthalten Spuren von Kobaltoxyd.

Das Nickeloxyd hat also die Form der Magnesia (des Periklas), des Kadmiumoxyds, Zinn- und Kupferoxyduls, und es sind die beiden ersteren auch von Ebelmen krystallisirt erhalten worden.

Genth fand in der obersten Scheibe von Riechelsdorfer Gaarkupfer 13,86 pCt. krystallisirtes Nickeloxyd. Aus dem Rosettenkupfer von Tergova im Banat hat man 11 pCt. desselben abgeschieden**).

1. Mansfelder Gaarkupfer. a. Aeltere Analyse v. Kobell's. b. Gerhardt. c. Thiriot (in meinem Laboratorio).

	a.	b.	c.
Kupfer	98,25	97,17	
Nickel	0,24	0,34	0,140 †)
Eisen	0,13	0,07	0,077
Blei	1,09	0,41	Spuren (Blei, Silber)
Silber	0,13	0,028	
Erdmetalle***)	0,16	—	Zn, Mn 0,069
Schwefel	—	0,004	
Sauerstoff	—	1,755	
Unlösliches	—	0,03	
	100.	99,807	

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 53. S. 139.

**) Polytechn. Centr. 1860. Nr. 13.

***) Calcium, Magnesium, Aluminium.

†) Nach Th. Böttger enthielt das G. im J. 1860 0,607 pCt. Nickel, während in dem Schwarzkupfer 0,648 Nickel und 0,485 Kobalt enthalten waren.

Aus b. berechnen sich

Kupfer	83,27	pCt.
Kupferoxydul	15,64	„
Kupfersulfuret	0,02	„

2. Riechelsdorfer Gaarkupfer. a. Oberste Scheibe. b. Unterste Masse (Gaarkupferkönig). Genth.

	a.*)	b.
Kupfer	97,40	98,97
Nickel	1,28	0,27
Eisen	—	0,23
Blei	0,69	0,07
Silber	Spur	0,13
Calcium (Mg)	0,26	0,04
Kalium	0,37	0,07
	100.	Schlacke 0,22
		100.

Auch Wille**) hat eine oberste Scheibe untersucht, indem er durch anhaltendes Kochen mit Königswasser auch das eingemengte Nickeloxyd auflöste. Er giebt 83 Kupfer, 12,1 Nickel, 0,8 Eisen und 3,7 Sauerstoff an. Letzterer würde 13,41 Nickel erfordern. Man sieht also, dass auch Kupferoxydul vorhanden ist, um so mehr, als ein Theil des Nickels als Metall angenommen werden muss. Ebenso giebt er in der zweiten Scheibe 87,75 Kupfer, 7,85 Nickel, 0,3 Eisen und 2,58 Sauerstoff an, der = 9,35 Nickel sein würde. Diese Analyse zeigt aber einen Verlust von 1,5 pCt.

Es ist bemerkenswerth, dass man bei der Analyse der Gaarkupfer auf das Kupferoxydul keine Rücksicht genommen hat.

3. Gaarkupfer von der Isabellenhütte bei Dillenburg; untere Scheibe. Schnabel.
4. Schwedisches Gaarkupfer. a. Analyse v. Kobell's. b. Avista-Kupfer. Genth. c. Gustav- und Karlsberg's Gaarkupfer. Derselbe. d. Von Atvidaberg. (In Fahlun analysirt.)
5. Norwegisches Blockkupfer. Genth.
6. Russisches K. von Perm im Ural. Schoubin.

---

*) Nach Abzug von 13,86 pCt. Nickeloxyd.

**) J. f. pr. Chem. Bd. 42. S. 189.

	3.	4. a.	4. b.	4. c.	4. d.	5.	6.
Kupfer	95,95	98,65	99,17	99,55	99,46	99,61	96,54
Nickel	0,68	—	Mn 0,05	—	Ni 0,11	—	Cu 1,41
Eisen	0,30	0,05	0,05	0,15	0,01	0,02	0,78
Blei	—	0,75	0,47	0,19	—	Sn 0,27	V 0,21
Silber	—	0,22	0,23	—	0,06	—	98,94
Erdmetalle	—	0,14	0,03*)	—	—	0,10	
Kiesel	1,33	0,05	—	—	—	—	
Schwefel	0,14	—	—	0,11	0,02	—	
	98,40	99,86	100.	100.	99,66	100.	

Die Gaarschlacken (Gekrätz, Abzüge) oder diejenigen Massen, welche beim Gaarmachen des Kupfers aus der Oxydation der fremden Metalle, eines Theils Kupfer, und den Produkten der Einwirkung dieser Oxyde auf die Asche der Kohlen und die Heerdmasse sich bilden, sind Gemenge von Silikaten und Metalloxyden, und um so reicher an Kupferoxydul, je später sie sich im Verlauf des Gaarmachens bilden. Demgemäss ist auch ihre Farbe verschieden, theils grau, schwarz, theils roth.

Genth untersuchte Riechelsdorfer Gaarschlacken, und zwar 1. eine blasige schwarze, welche in ihren Höhlungen theils metallisches Kupfer, theils eine weisse Legirung von Kupfer und Nickel enthielt, und ein spec. Gew. = 4,609 besass; 2. eine beim Auflösen der obersten Gaarkupferscheibe in Salpetersäure zurückbleibend, von dem krystallisirten Nickeloxyd mechanisch getrennt, spec. Gew. = 4,135.

	1.	2.
Kieselsäure	7,88	32,23
Thonerde	0,81	5,60
Eisenoxydul	82,49**)	20,72
Nickeloxyd	3,59	34,16
Kupferoxydul	1,13	4,31
Molybdänoxydul	2,36	0,87
Kalk	1,70	—
Natron	0,25	0,43
Kali	0,31	1,23
	100,52	99,55

Solche Gaarschlacken liefern durch reducirendes Verschmelzen sogenannter Krätzschwarzkupfer, worin Wille 71 pCt.

*) Schlacke.

**) Ist wahrscheinlich grossentheils Oxydoxydul.

Kupfer, 10 Nickel, 11 Eisen und 7 Schwefel fand. Durch Gaarmachen desselben erhält man Krätzgaarkupfer, worin nach Wille:

	1.	2. a. Obere	2. b. Untere Scheibe.
Kupfer	76,8	83,25	96,98
Nickel	13,6	12,82	2,99
Eisen	4,0	3,40	0,20
Schwefel	5,1	1,19	0,10
	99,5	100,66	100,27

Aehnlich sind die Mansfelder Gaarschlacken. Eine Probe des aus ihnen erhaltenen Krätzschwarzkupfers, von Baumann (in meinem Laborat.) untersucht, gab:

Kupfer	69,04
Nickel	19,35
Eisen	8,31
Blei	0,52
Schwefel	1,28
Kieselsäure	1,50
	100.

Dieses liefert ein nickelreiches Krätzgaarkupfer, welches man in neuerer Zeit durch Auflösen in Schwefelsäure auf Kupfer- und Nickelvitriol zu verwerthen sucht, da sein Schwefelgehalt es an und für sich für die Fabrikation von Neusilber untauglich macht.

Die beim Raffiniren im Flammofen und zwar beim Einschmelzen sich bildende Schlacke enthält nach Gerhardt:

Kupferoxydul	50,16
Eisenoxydul	27,70
Zinkoxyd	10,37
Bleioxyd	2,23
Kobaltoxyd	4,05
Kalk	1,06
Magnesia	0,14
Thonerde	0,34
Kieselsäure	3,70
	99,75

Eine Probe der in der Bratperiode sich bildenden Schlacken enthielt nach Nauwerk:

Kupferoxydul	75,61
Eisenoxydul	3,06
Zinkoxyd	2,16
Bleioxyd	5,09
Nickeloxyd	1,15
Silberoxyd	0,06
Kieselsäure	11,18
	98,31

Da wo man in früherer Zeit das Kupfer saigerte, um es vom Silber zu scheiden (s. den Saigerprozess beim Silber), fällt ein bleihaltiges Kupfer, welches beim Gaarmachen bleireiche Schlacken liefert, in denen Bleioxyd und Kupferoxydul die Hauptmasse bilden, wodurch sie leicht schmelzbar sind. Karsten untersuchte die beim Gaarmachen des gesaigerten Kupfers auf der ehemaligen Saigerhütte bei Neustadt a. D. gefallenen Schlacken, wie sie im Fortschreiten des Prozesses entstehen, so dass Nr. 4. bei eingetretener Gaare sich gebildet hatte.

	1.	2.	3.	4.
Kieselsäure	22,3	22,9	21,4	23,9
Bleioxyd	67,4	62,1	54,8	51,7
Kupferoxydul	6,2	10,4	19,2	19,8
Eisenoxydul	1,0	1,1	1,2	1,2
Thonerde	3,1	3,4	3,4	3,4
	100.	99,9	100.	100.

Lampadius hat die beim Gaarmachen der Kienstöcke auf der Saigerhütte Grünthal fallenden Schlacken untersucht: a. vom ersten Zuge, röthlich-grau, sehr porös; b. vom letzten Zuge, grau-röthlich, etwas porös, mit Kupferkörnern und kleinen Krystallen in den Blasenräumen.

	a.	b.
Kieselsäure	9,13	7,04
Bleioxyd	64,80	53,20
Kupferoxydul	7,52	23,90
Nickeloxyd	9,01	11,15
Kobaltoxyd	—	0,90
Eisenoxydul	2,51	1,50
Thonerde	2,58	1,45
	95,55	99,14

Eine beim Schlackenkupfer-Verblasen auf der Saigerhütte Grünthal fallende Schlacke bestand nach Plattner aus:

Kieselsäure	4,266
Arseniksäure	5,433
Antimonsäure	4,370
Schwefelsäure	0,202
Bleioxyd	37,835
Nickeloxyd	31,533
Kupferoxydul	13,127
Eisenoxydul	2,305
Manganoxydul	0,170
Thonerde	0,933
	100,174

Die diesem Produkt beigemengten Metallkörner (16,4 pCt. betragend) enthielten 69,968 Kupfer, 15,212 Blei, 7,414 Nickel, 4,234 Arsenik, 1,450 Antimon, 0,355 Eisen, 0,011 Silber, 0,108 Schwefel.

Das Hammergaarmachen des Kupfers.

Das Hammergaarmachen ist eine Operation, welcher das im Heerd gaar gemachte Kupfer unterworfen werden muss, wenn es unter dem Hammer oder unter Walzen bearbeitet werden soll, die aber gewöhnlich nicht auf Kupferhütten sondern auf eigenen Kupferhämmern erfolgt. Sie besteht in einem Umschmelzen des Kupfers im Heerde unter einer Bedeckung mit Kohlen, ganz in der Art, wie das Gaarmachen, wodurch das vorhandene Kupferoxydul reducirt wird. Die Probe besteht darin, dass ein Stück sowohl kalt wie warm unter dem Hammer die gehörige Geschmeidigkeit zeigen muss. Man giesst es dann, doch nicht zu heiss, in eiserne mit Lehm ausgeschlagene Formen (Tiegel) zu Hartstücken, welche rothglühend gehämmert, abgepocht, werden. Zur Darstellung von Kupferblech werden sie glühend gemacht, und mittelst Walzen oder Hämmern in die gehörige Form gebracht, wobei ein wiederholtes Ausglühen erforderlich ist, wie dies schon im Früheren bemerkt wurde.

Für alle feineren Arbeiten ist reines Kupfer unentbehrlich, insbesondere für die Plattirung mit Gold und Silber. Das von der Saigerarbeit herstammende ist aber hierzu wegen seines Bleigehalts untauglich, welcher ein Anlaufen der edlen Metalle zur Folge hat. Ausgezeichnet durch seine Reinheit und Güte ist das russische, schwedische, norwegische und zum Theil das englische Kupfer.

Analysen von hammergaarem Kupfer:

1. Von Riechelsdorf. Genth.

2. Von Dillenburg, a. obere, b. mittlere Scheibe, c. Kupferkönig. Derselbe.

	1.	2. a.	2. b.	2. c.
Kupfer	99,31	99,944	99,799	99,916
Nickel	0,28	—	—	—
Eisen	0,02	Spur	0,107	0,015
Blei	0,21	—	0,038	0,069
Silber	0,10	0,056	0,056	Spur
Calcium	0,03	100.	100.	100.
Magnesium	0,01			
Kalium	0,04			
	100.			

Das raffinirte Mansfelder Kupfer soll jetzt nur 14—15 Grän Silber im Ctr. enthalten. Eine Bestimmung gab 0,028 pCt. Silber, 0,136 Blei, 0,104 Nickel*).

Nach Abel und Field**) enthält: a. Barren- und Blasenkupfer aus Chile, b. spanisches, c. russisches, bezeichnet C. C. N. D.:

	a.	b.	c.***)
Eisen	0,08 — 1,64 pCt.	Spur — 0,35 pCt.	Spur — 0,30 pCt.
Wismuth	Spur	Spur — 0,04	Spur
Antimon	Spur — 0,50	0 — 0,70	—
Arsenik	Spur — 0,50	0,25 — 3,31	0,11

Nach Genth enthält d. japanisches und nach Onnen e. chinesisches Kupfer:

	d.	e.
Kupfer	98,73	97,79
Nickel	Spur	1,35
Kobalt	0,14	—
Eisen	0,07	0,21
Blei	0,74	—
Silber	0,06	0,50
Kalium (Ca)	0,26	—
	100.	99,85

China und Japan führen zugleich Legirungen aus, so z. B. jenes das sogenannte Weisskupfer, worin 9,5—11,5 pCt. Nickel, und eine Art Bronce, welche nach Onnen aus:

---

*) Nach Th. Böttger 0,593 pCt. Nickel (Mittel von 6 Proben vom J. 1860).

**) Journ. f. pr. Chem. Bd. 88. S. 358.

***) Nach Laletin kommen im Kupfer von Bogoslowsk 0,01—1,2 pCt. Eisen, und 0,01—0,06 Schwefel und Kohle vor.

	a.	b.
Kupfer	82,21	62,49
Zink	17,56	35,84
Nickel	0,71	0,74
Kobalt	—	0,74
Eisen	0,18	0,40
Silber	0,07	0,07
	100,73	100,28

besteht.

b. Verschmelzen geschwefelter Kupfererze in Flammöfen.
(Englischer Kupferprozess.)

Dieser an Eigenthümlichkeiten reiche Prozess wird nach einem grossartigen Maasstabe in Wales ausgeführt. Nächst den älteren Nachrichten von Dufrénoy und Beaumont, Coste und Perdonnet, Vivian, Billy u. A. verdanken wir eine detaillirte Beschreibung desselben Le Play*), und ist das Folgende ein Auszug von ihr, wobei wir zugleich auf die seitdem erschienenen Arbeiten von Gurlt**), Napier und Percy***) Rücksicht nehmen.

Lage der Gruben und Hütten. Die Kupferhütten von Wales liegen im Norden der Bai von Bristol, nahe der Küste, von Aberavon bis Llanelly, da wo die grössten Kohlenlager sich ausdehnen. Der Hauptpunkt ist die Umgegend von Swansea; die übrigen mehr zerstreuten Werke findet man bei Neath-Abbey, Aberavon, Tayback, Llanelly u. s. w. Sie gehören sämmtlich acht verschiedenen Compagnien.

Ursprung der Erze. Die Erze sind theils einheimische, theils fremde. Jene kommen hauptsächlich aus den Gruben der Halbinsel Cornwall und des angrenzenden Theiles von Devonshire (im Ganzen etwa 80 Gruben), ferner von der Küste des St. Georgskanals, der Westküste Irlands, der Mitte und des nördlichen Theils von Wales selbst, der Insel Anglesea u. s. w. Die fremden Erze werden von Cuba, Chile, Australien (Adelaide), Neu-Seeland, Toskana und Norwegen eingeführt.

Ausser den Erzen verarbeitet man Kupferstein aus Chile, Abgänge vom Walzen und Hämmern, und alte Schlacken. Die Einfuhr fremder Erze war im Jahre 1825 gleich Null; 1835 schon

*) Des procédés métallurgiques employés dans le pays des Galles pour la fabrication du cuivre. Par M. Le Play, Ing. en chef des Mines, Prof. de métallurgie à l'école des mines. — Ann. des Mines. IV. Sér. T. XIII.

**) B.- u. H. Ztg. 1852. Nr. 16—21.

***) Dessen Metallurgie.

= 13945 Tonnen; 1845 = 56679 Tonnen. Von den (durchschnittlich in den letzten 10 Jahren) in Grossbritannien jährlich producirten 28600 Tonnen Kupfer kommen 15800 auf einheimische, 12800 auf fremde Erze.

Beschaffenheit der Erze. Das vorherrschende Erz ist Kupferkies, der allein etwa $\frac{2}{3}$ des ganzen Kupferquantums liefert. Sodann folgen Malachit, Buntkupfererz, Kupferglanz, Rothkupfererz, Kupfer-Phosphate und Arseniate, Fahlerz, schwarzes Kupferoxyd, Lasur, gediegen Kupfer, Kieselkupfer. Unter den Begleitern sind Quarz und Schwefelkies die gewöhnlichsten.

Die Erze zerfallen in 7 Klassen, je nach der Art der Operationen, denen sie unterworfen werden. Es sind folgende:

1. Erze mit einem Gehalt von 3—15 pCt. Kupfer. Sie bestehen aus Kupferkies mit nur geringen Mengen oxydirter Erze; die Gangart ist Quarz, viel Schwefelkies und erdige Substanzen. Sie kommen zum Rösten (I) und zur Roharbeit (II).

2. Etwas reichere Erze, 15—20 pCt. Metall enthaltend, sonst wie die vorigen beschaffen. Sie werden geröstet, wie jene, und nebst concentrirten Zwischenprodukten der Operation V. übergeben.

3. Reicher an oxydirten Erzen, Quarz, aber fast frei von Schwefelkies, 12—20 pCt. Kupfer enthaltend. Sie werden nicht geröstet, kommen aber mit der 1sten Klasse zur Roharbeit (II).

4. Hauptsächlich oxydirte Erze, dann Kupferglanz, wenig Kupferkies und Buntkupfererz (zum grossen Theil fremde Erze). Metallgehalt 25—45 pCt.

5. Ein kleines Quantum geschwefelter Erze (reine Kiese mit Quarz), ganz frei von schädlichen Beimischungen; 10—15 pCt. Metall. Zur Operation VI.

6. Reiche Erze, frei von Schwefelkies und schädlichen Stoffen, aus chilesischem Kupferglanz und dem dort producirten, Regulus (regule) genannten Kupferstein bestehend, mit Rothkupfererz, gediegen Kupfer, Carbonaten und Silikaten von Kupfer gemengt; die Gangart ist Quarz. Der Metallgehalt 60—80 pCt.

7. Wesentlich aus metallischem und oxydirtem Kupfer bestehende Produkte und Abgänge der Werke. Kommen zur Schmelzung IV.

Le Play hat nach Durchschnittsproben die mittlere Zusammensetzung dieser 7 Klassen zu bestimmen gesucht. Im Allgemeinen enthalten sie a. Kieselsäure, Erden und Silikate; b. oxydirtes und geschwefeltes Kupfer; c. Wasser und Kohlensäure.

In der folgenden Tabelle ist die Zusammensetzung jeder Klasse auf diejenige Gewichtsmenge berechnet, welche den jedesmaligen Bruchtheil der auf einem Werke wöchentlich verschmolzenen Erze bildet.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7. Klasse.	
Kieselsäure	294,4	5,4	21,8	23,0	4,3	1,4	0,3	= 350,6
Thonerde	11,7	0,2	1,0	—	—	—	—	= 12,9
Kalk	1,2	0,1	0,2	1,1	0,1	—	—	= 2,7
Magnesia	3,1	—	0,2	0,4	—	—	—	= 3,7
Kupfer	70,5	4,9	14,1	28,3	1,2	4,9	1,5	= 125,4
Eisen	148,2	4,7	17,9	8,8	2,1	—	—	= 181,7
Andere Metalle	7,6	—	0,7	0,1	—	—	—	= 8,4
Schwefel	176,4	5,9	19,6	4,5	2,1	0,8	—	= 209,3
Sauerstoff	2,8	0,1	1,6	6,2	0,1	0,2	0,2	= 11,9
Kohlensäure } Wasser }	4,2	0,2	0,4	1,1	0,1	0,1	—	= 6,2
	720,1	21,5	77,6	73,5	10,0	7,4	2,0	= 912,1

Hieraus berechnet Le Play den Gehalt an den einzelnen Mineralien wie folgt:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	
Kupferkies	194,2	13,4	33,5	3,0	3,4	—	—	= 247,5
Buntkupfererz und Stein	—	—	0,6	4,0	—	—	—	= 4,6
Kupferglanz	—	—	—	9,6	—	3,9	—	= 13,5
Kupferoxyd	3,2	0,2	2,7	10,4	—	0,2	1,7	= 18,4
Rothkupfererz	—	—	—	9,7	—	1,8	—	= 11,5
Summe der Kupfererze	197,4	13,6	36,8	36,7	3,4	5,9	1,7	= 295,5

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	
Schwefelkies	191,9	1,6	13,1	1,3	1,7	—	—	= 209,6
Verschied. Schwefelmetalle	8,7	-	0,7	—	—	—	—	= 9,4
Eisenoxyd	5,2	0,4	3,0	9,8	0,4	—	—	= 18,8
Versch. Oxyde	2,3	—	0,3	0,1	—	—	—	= 2,7
Quarz und Kieselsäure	294,4	5,4	21,8	23,0	4,3	1,4	0,3	= 350,6
Erden	16,0	0,3	1,4	1,5	0,1	—	—	= 19,3
Wasser u. Kohlensäure	4,2	0,2	0,5	1,1	0,1	0,1	—	= 6,2
Summe der Gangart	522,7	7,9	40,8	36,8	6,6	1,5	0,3	

Die ärmeren Erze stammen natürlich vorzugsweise aus den einheimischen Gruben.

Zuschläge. Die Menge der Zuschläge beträgt etwa 87 pCt. des in den Erzen enthaltenen Kupfers. Sie bestehen aus thonigen

und kalkigen Gesteinen und aus Flusspath (spar). Der letztere, der eine specielle Anwendung hat, kommt aus dem östlichen Theil von Cornwall, besonders aus den Bleigruben an der Küste von Tamar. Eine Probe enthielt 63 pCt. reines Fluorcalcium, 33,6 eines Thonerdehydrosilikats, 2,3 kohlensauren Kalk, und 1,1 Eisenoxyd. Die Werke verbrauchen von ihm jährlich 7800 Tonnen*).

Für die Heerdsohle der Flammöfen wird ein Quarzsand benutzt, der an mehreren Stellen, z. B. an der Mündung des Neath und Swansea vorkommt. Er enthält 86 pCt. Quarz und Kieselsäure, 5,7 Kalk, 0,8 Magnesia, 1,6 Thonerde, 1,2 Eisenoxyd, 4,5 Kohlensäure und eine Spur Wasser.

Die feuerfesten Steine zum Bau der Oefen kommen als Rückfracht der Kohlenschiffe von Stourbridge im südlichen Theil von Staffordshire. Zu minder guten hat man das Material auch in der Nähe der Hütten, z. B. bei Neath. Der Thon aus Flintshire ist aber von noch geringerer Qualität. Le Play untersuchte den berühmten feuerfesten Thon von Stourbridge, der mehr Thonerde als alle ähnlichen Substanzen enthält, nämlich 28—36 pCt., ja nach dem Brennen bis 45 pCt., während die mittlere Zusammensetzung aller verschiedenen in Wales benutzten Thonarten ist: Kieselsäure 79,5; Thonerde 20,0; Magnesia 0,3; Eisenoxyd 0,2.

Das Brennmaterial. Man benutzt die geringeren Sorten der einheimischen Steinkohlen, da die besseren ausgeführt werden; es sind in der Regel Sandkohlen, von denen 5 Sorten folgende Produkte liefern:

		1.	2.	3.	4.	5.	Mittel.
Proz. an Koaks nach Abzug der Asche		80,0	80,1	80,4	84,2	85,3	82,0
Bei der trocknen Destillation	Asche	7,3	14,5	4,9	5,0	4,7	7,3
	Kohle	74,2	68,5	76,5	80,0	81,3	76,1
	Gasf. Stoffe	18,5	17,0	18,6	15,0	14,0	16,6

Auch eine mit dem Namen Anthracit bezeichnete Steinkohle wendet man an, die aber jenen Namen nicht verdient; denn eine unreine für die Röstöfen bestimmte Sorte gab beim Erhitzen 72,3 Kohle, 14,9 Gase und 12,8 Asche.

Seit dem J. 1842 hat man auf einem der Werke die bisher

---

*) 1 Tonne ist = 20 Ctr. = 1015,94 Kilogrammen. 1 Ctr. = 112 ℔ avoir du poids = 50,79 Kilo. 1 ℔ = 0,45 Kilo. Beiläufig 1 Bushel = 8 Gallons = 36,348 Litres. 1 Gallon = 4,543 Litres.

nur noch für das Raffiniren des Kupfers unentbehrliche Holzkohle durch einen eigenthümlichen, Stonecoal genannten Anthracit aus dem oberen Theil des Thales von Swansea ersetzt, der glänzende Stücke von muschligem Bruch bildet und ganz frei von Schwefelkies ist. Zwei Versuchen zufolge giebt er beim Erhitzen:

	a.	b.
Asche	1,4	1,8
Kohle	89,6	89,2
Flüchtige Stoffe	9,0	9,0

Nichtsdestoweniger betrachtet man aber Holzkohle als unentbehrlich für die endliche Darstellung von Kupfer erster Qualität.

Allgemeine Uebersicht der Prozesse, und Eigenthümlichkeit derselben. In seinen Grundlagen ist allerdings der englische Kupferprozess allen übrigen gleich; das Rösten der Erze, die Roharbeit, das Rösten und Verschmelzen der Steine, die Darstellung des Schwarzkupfers und die Reinigung desselben treffen wir auch hier. Allein das Verfahren hat daneben seine Besonderheiten, die theils durch die gleichzeitige Verschmelzung geschwefelter und oxydirter Erze sich ergeben, theils in besonderen dem Flammofenbetrieb eigenen Proceduren bestehen, denen die Erfahrung Sicherheit und Werth verliehen hat.

Der ganze Prozess trennt sich in 10 Hauptoperationen:

I. Das Erzrösten (calcination of the ores); ihm unterliegen die ärmeren und mittleren Schwefelkies enthaltenden geschwefelten Erze.

II. Die Roharbeit oder die Darstellung des Rohsteins (melting for coarse metal).

III. Das Rösten des Rohsteins (calcination of coarse metal).

IV. Die Darstellung des weissen Steins, oder das Verschmelzen des gerösteten Rohsteins mit reichen Erzen (melting for white metal).

V. Die Darstellung des blauen Steins, oder das Verschmelzen des gerösteten Rohsteins mit gerösteten Erzen von mittlerem Gehalt (melting for blue metal).

VI. Die Darstellung des weissen und rothen Schlackensteins, oder das Umschmelzen der in IV., VII. u. VIII. fallenden reichen Schlacken (remelting of slags).

VII. Die Darstellung des weissen Extra-Steins, oder das Röstschmelzen des blauen Steins von V. (roasting of white metal).

VIII. Die Darstellung des Metall-Steins, oder das Röstschmelzen des weissen Extrasteins (roasting for regule).

IX. Die Darstellung von Rohkupfer, oder das Röstschmelzen des weissen Steins und der Metall-Steine (roasting).

X. Das Raffiniren des Rohkupfers und die Darstellung von hammergaarem Kupfer (refining and toughening).

Von diesen Arbeiten sind namentlich, ausser dem Raffiniren, die mit roasting bezeichneten, welche die Prozesse des Röstens und Schmelzens mit einander verbinden, der Methode eigenthümlich. Ebenso das Verschmelzen reicher Schlacken (VI), indem das aus ihnen erhaltene Kupfer besser ist als das selbst aus den besten Erzen, und den Namen best selected copper führt.

Ein Theil der aus Cornwall stammenden Erze enthält Zinnstein und zwar oft in so feiner Vertheilung, dass er durch Handscheidung nicht zu trennen ist. Diese zinnhaltigen Kupfererze werden für sich verarbeitet, da das Zinn weniger Neigung hat, in den Stein überzugehen, sondern vielmehr leicht zur Bildung einer Zinnkupferlegirung Anlass giebt. Indem man halbgerösteten zinnhaltigen Kupferstein mit kupferreichen Schlacken verschmilzt, erhält man neben einem concentrirten und zinnfreien Stein sowohl Schwarzkupfer als sogenanntes Hartmetall (s. weiterhin).

Gurlt stellt den Kupfergehalt der Produkte der englischen und der Mansfelder Arbeit in ihren Hauptstadien einander gegenüber:

	Englischer Prozess.	Mansfelder Prozess.
Geröstetes Erz	20—25 pCt.	2,75 pCt.
Rohstein	33	47
Gerösteter Rohstein	34	51
Schwarzkupfer	92	88—95
Raffin. Kupfer	99,5	98,5—99,5

Die bei weitem schnellere Concentration des Kupfers im Rohstein beim Schachtofenbetrieb erklärt Gurlt aus der Grösse der englischen Röstöfen, und der Art und Dauer des Röstens, indem er berechnet, dass nur ½ der Charge wirklich geröstet werde, mithin beim nachfolgenden Schmelzen keine grosse Concentration stattfinden könne.

I. Das Rösten (armer und mittlerer) geschwefelter Erze, welche reich an Schwefelkies sind. In den hierzu bestimmten Flammöfen verbrennt man ein Gemenge von pulverigen Anthraciten und Steinkohlen in dem Verhältniss von 72 : 28, und

zwar auf eine Art, dass der Brennstoff durch trockne Destillation in Gas verwandelt wird, welches die Oefen durchströmt. Letztere besitzen nämlich ausser 4—5 Eisenstangen keinen eigentlichen Rost, sondern das Brennmaterial bildet selbst einen solchen aus den erweichenden erdigen Stoffen der Asche. Damit dies aber der Fall sei, hat der Heizer ihn mit einer eisernen Stange fleissig zu bearbeiten, und die für den Luftzutritt erforderlichen Zwischenräume herzustellen und zu erhalten. Diese eigenthümliche Rostmasse, die nur bei dem dort üblichen Brennmaterial sich bilden kann, und den Namen clinker führt, erscheint als eine graugrünliche oder braune glasige Schlacke mit kohligen und erdigen Theilen gemengt. Le Play erklärt ihre fortschreitende Entstehung aus der gegenseitigen Wirkung von Thonerdesilikat und Schwefelkies unter dem Einfluss oxydirender Gase und einer hohen Temperatur. Ein eigenthümlicher günstiger Zufall bewirkt, dass die Masse um so reicher an Eisenoxydul und folglich um so schmelzbarer wird, als die Stücke sich von dem Niveau entfernen, in welchem sie sich anfangs zusammenballten, und wo das Endprodukt zuletzt schmelzen würde. Die Untersuchung einer Probe dieser clinker gab: 55,0 Kieselsäure, 5,2 Eisenoxyd, 22,0 Eisenoxydul, 14,2 Thonerde, 2,4 Kalk, 0,7 Magnesia, 1,3 Schwefel, 1,0 Eisen, 1,2 Kohle.

Durch Verbrennung der aufgeworfenen Steinkohlen bilden sich immer neue Schichten dieser Masse, welche der von unten durchströmenden Luft als ein natürlicher Erhitzungsapparat dient. So erlangt das von Kanälen durchzogene Ganze eine Höhe von 0,6 Meter. Darüber liegt der pulverige Brennstoff, 0,6—0,7 M. hoch gehäuft. Auf diese Art gelangen durch die Feuerung nur brennbare Gase in den Ofen, die um so reicher an Kohlenoxyd sind, je schneller die Luft einströmt; die atmosphärische Luft, welche durch ihren Sauerstoff die Verbrennung dieser Gase und damit die nöthige Hitze erzeugen soll, strömt durch besondere Oeffnungen in den Ofen. Indem sie schwerer ist, als die heissen Gase, erfüllt sie den Raum zunächst über der Heerdsohle, und so befinden sich zwei Gaszonen übereinander, eine untere oxydirende, welche als Flamme erscheint, und eine obere reducirende, welche sich zu vermischen streben.

Was die Operation des Röstens selbst betrifft, so hängt der gute Erfolg hauptsächlich von der genauen Regulirung der Temperatur ab.

Eine Stunde nach dem Eintragen sind die Schwefelmetalle

an der Oberfläche in voller Zersetzung; dann wendet man die Masse, und wiederholt dies, bis nach 11—12 Stunden das geröstete Erz aus dem Ofen gezogen wird.

Man hat bemerkt, dass die Röstung um so besser erfolgt, je geringer das Uebermaass einströmender Luft ist. Wurde aber durch Oeffnen des Registers und der Arbeitsthüren ein starker Luftstrom hervorgebracht, so erkaltete die Masse in der Nähe jener, sinterte und schmolz dagegen an den übrigen Stellen zusammen.

Le Play giebt folgenden Ueberschlag von den Stoffen bei dieser Arbeit:

Rohstoffe.		Produkte.	
	Erze erster Klasse:		
Rohes Erz	0,842	Geröstet. Erz	0,781
		Schweflige S.	0,214
	Erze zweiter Klasse:		
Rohes Erz	0,840	Geröstet. Erz	0,781
		Schweflige S.	0,211

Gewichtsveränderung durch das Rösten:

100 Erz 1. Klasse, bestimmt für II.	=	92,6
100 dgl. 2. „ „ „ V.	=	93,0
100 der Erze im Ganzen	=	92,8

Verminderung des Schwefelgehalts:

Von 100 Schwefel in Erzen 1. Klasse bleiben	48,1
„ 100 „ „ „ 2. „ „	54,2
„ „ „ in den Erzen überhaupt „	48,3

Jeder Röstofen verarbeitet wöchentlich in 12 Schichten 12 · 3,45 = 41,4 Tonnen Erz, und manche Hütte hat 16—19 solcher Oefen im Gange.

Der in Gestalt von schwefliger Säure verflüchtigte Schwefel beträgt 13 pCt. des Gewichts der Erze, und da die Gesammtmenge der im südlichen Wales verschmolzenen Erze jährlich 200000 Tonnen beträgt, so verflüchtigt man in einem Jahre 46000 Tonnen Schwefel = 92000 Tonnen schwefliger Säure. Die Hütten der Umgegend von Swansea, welche fast $\frac{3}{8}$ der Erze verschmelzen, treiben auf diese Weise täglich 188 Tonnen oder 65900 Kubikmetres schweflige Säure in die Luft. Dass diese Quantität auf die Gesundheit und die Vegetation schädlich wirken müsse, ist offenbar, aber man hat bis jetzt kein genügendes Mittel dagegen gefunden. Hauptsächlich scheint die Schwefelsäure, welche sich durch Oxydation bildet, für die Umgebungen schädlich zu sein, ja Le Play behauptet sogar, dass aus den Röstöfen wasserfreie Schwefelsäure entweiche, was jedoch von Anderen geläugnet wird.

II. Die Darstellung des Rohsteins, oder das Schmelzen armer (roher und gerösteter) Erze. Zur Roharbeit kommen die gerösteten Erze erster Klasse und die rohen dritter Klasse, die man mit reichen Schlacken von den Arbeiten IV., V. und VII. und gewöhnlich auch mit Flusspath beschickt. Das Brennmaterial besteht aus 68 Anthracit und 32 Kohlen. Die Einrichtung der Oefen und die eigenthümliche Bildung des Rosts durch die clinker ist fast dieselbe wie beim Rösten, doch dringt durch grössere Kanäle verhältnissmässig mehr Luft in den Ofen. Beispielsweise bestand die Beschickung (charge) aus:

Geröstetem Erz	0,896	1,000	1,122
Rohem Erz	0,104		
Flusspath		0,051	
Schlacken von derselben Arbeit		0,071	
„ „ IV.		0,106	0,178
„ „ V.		0,063	
„ „ VII.		0,009	
			1,300 Ton.

Nachdem zuerst das Erz und der Flusspath auf den Heerd gebracht, die Register geschlossen, und jene ausgebreitet sind, überlässt man sie während 3½ Stunden in der Hitze sich selbst, wirft dann die Schlacken darauf, und arbeitet das Ganze durcheinander. Im Verlaufe jeder Schmelzung, die im Mittel 4 Stunden 20 Min. dauert, entwickelt sich viel schweflige Säure. Zuletzt lässt man den Rohstein in kaltes Wasser fliessen, um ihn zu granuliren, und zieht dann die Schlacken durch die Arbeitsöffnung heraus. Die Heerdsohle ist dabei so vertieft, dass nur gegen die Stichöffnung hin die Schlacke über dem Stein steht, sonst aber unmittelbar auf jener aufliegt, wodurch die Scheidung beider sehr erleichtert wird. Die grössere Quantität der Schlacke fliesst in verschiedene Behälter, auf deren Boden sich noch Theilchen von Rohstein absetzen, diejenige aber, welche den letzteren direkt berührte, lässt man im Ofen zurück.

Eingebrachte Stoffe:		Produkte:	
Geröstetes Erz	0,724	Rohstein	0,275
Rohes „	0,084	Rohschlacke	0,650
Arme Schlacke v. IV.	0,085	Ofenabgänge für IV.	0,009
desgl. „ V.	0,051		0,934
desgl. „ VII.	0,008		
Flusspath	0,041		
Sand	0,001		
Ziegel	0,006		
	1,000.		

Jeder Ofen verschmilzt wöchentlich 30 Tonnen Erz.

Der grössere Theil der Rohschlacken, der auf die Halden gebracht wird, ist allerdings nicht frei von Kupfer. Es ist ein dichtes blasiges schwarzes Glas mit eingekneteten Quarzfragmenten. Das Kupfer aber, welches sie enthalten, befindet sich darin nicht in oxydirter Form, sondern als eingemengte Rohsteinkörner. Aus dem Mittel von 18 Proben ergab sich seine Menge zu 0,8 pCt. Dabei ist in diesen Schlacken das Verhältniss des Schwefels zum Kupfer grösser als im Stein (um 1,4), was Le Play einer Verbindung von Eisenoxydulsilikat und Eisensulfuret in der Schlacke zuschreibt, welche die Abwesenheit oxydirten Kupfers bedingt. Vielleicht ist dies auch der Grund, weshalb man an anderen Orten (z. B. am Ural) oxydirten Kupfererzen Schwefelkies zuschlägt, um die Verschlackung des Kupfers zu verhindern.

Um die Zusammensetzung der Rohschlacke (spec. Gew. = 3,21) zu erhalten, wurden im Verlaufe von 14 Tagen aus einem Ofen 58 Proben genommen, gepulvert, gemischt, und analysirt. So erhielt man:

		Oder	
Quarz	30,5	Quarz	30,5
Kieselsäure	30,0	Schlacke	65,[illegible]
Eisenoxydul	28,5	Schwefeleisen	0,55
Thonerde	2,9	Stein	1,55
Kalk	2,0	Fluorcalcium	2,10
Magnesia	0,6		100.
$\dot{Mn}$, $\dot{Ni}$, $\dot{Co}$, $\ddot{Sn}$	1,4		
Calcium	1,1		
Fluor	1,0		
Kupfer	0,5		
Eisen	0,9		
Schwefel	0,6		
	100.		

Die Schlacke ist nach Le Play = $\dot{R}^6 \ddot{Si}^5 = \dot{R}^2 \ddot{Si} + 4 \dot{R} \ddot{Si}$, also ein Gemenge von Singulo- und Bisilikaten, wobei die Annahme von Schwefeleisen in derselben nicht nothwendig erscheint.

Der beigemengte Quarz scheint vorzüglich die Ursache zu sein, weshalb Steinpartikeln in der Schlacke bleiben. Wollte man jenen durch längeres Schmelzen auflösen, so würden Zeit und Arbeit den Werth des verlorenen Kupfers übersteigen.

Der granulirte Rohstein bildet Körner wie das Kanonenpulver, die aussen dunkelbraun, innen röthlichbraun erscheinen,

während grössere Massen einen dichten, körnigen, oft blasigen Bruch haben. Spec. Gew. = 4,56. Seine Zusammensetzung ergab sich aus Proben, die während 14 Tagen gesammelt worden waren, zu

Schwefel	29,2
Kupfer	33,7
Eisen	33,6
Nickel, Kobalt, Mangan	1,0
Zinn	0,7
Arsenik	0,3
Schlacke	1,1
	99,6

Hiernach sind die Hauptbestandtheile des Rohsteins:

Kupfersulfuret	42,2	= 8,5 Schwefel
Eisensulfuret	52,8	19,2 „

d. h. er ist im Wesentlichen = $\acute{Cu}\acute{Fe}^2$, gleich manchem Mansfelder Rohstein.

Napier fand in 6 Proben die Extreme des Kupfergehalts = 21,1 und 39,5 pCt.

III. Das Rösten des Rohsteins. Diese Arbeit wird in Oefen, welche denen zum Erzrösten fast ganz gleich sind, vorgenommen, und obwohl die Temperatur in der letzten Periode stärker ist, so steigt sie doch nicht bis zum Schmelzen der Masse, welche pulverig bleibt. Unter sorgfältigem Wenden wird dieselbe in 36 Stunden beendigt. Man erhält von 100 Th. Rohstein 97,4 gerösteten Stein, wovon 66,6 zur Arbeit IV., 30,8 zu V. gelangen. Das Volum der Körner, welche sich mit pulveriger Masse mischen, verringert sich, die Farbe geht in bräunlich-schwarz über, aber neben dem oxydirten zerreiblichen Theil bleiben auch viele feste unveränderte Kerne. Der Schwefelgehalt sinkt von 29,2 auf 16,4, so dass der geröstete Stein, mit Rücksicht auf die angeführte Zusammensetzung, 34,6 pCt. Kupfer, 35,1 Eisen, 1,5 anderweitige Metalle und 11,3 Sauerstoff enthalten würde.

Um den Rohstein und überhaupt die Steine in dem für das Rösten nothwendigen Zustande feiner Zertheilung zu erhalten, hat Napier vorgeschlagen, gegen Ende der Roharbeit nach dem Abziehen der Schlacken einen Zusatz von Soda, Kalk und Hammerschlag oder von Kochsalz, Kalk und Kohlenklein zu geben; der so erhaltene Stein soll in Folge eines Gehalts an Schwefelnatrium an der Luft oder in Wasser sehr bald zerfallen.

Auch wendet man jetzt zum Theil kleinere Röstöfen an und wählt die Chargen zu $3\frac{1}{2}$—$4\frac{1}{2}$ Tonnen. Das feine Steinmehl wird in zwei Perioden todtgeröstet, wobei man sich der Probe des Auslaugens bedient, um zu erfahren, ob noch schwefelsaures Kupferoxyd unzersetzt sei.

Zur Entfernung von Arsenik und Antimon soll man nach Parker in der zweiten Periode 5 pCt. Kochsalz oder Salzsäure und Kohle hinzusetzen.

Parker hat auch einen eigenthümlichen Röstofen von grosser Leistungsfähigkeit construirt, der auf den Pembrey copper work eingeführt ist*).

IV. Darstellung des weissen Steins, oder Schmelzung des gerösteten Rohsteins mit reichen Erzen. Die letzteren sind fast ganz frei von Schwefeleisen und enthalten nur Schwefelkupfer, Kupferoxyd und Oxydul und Quarz in solchem Verhältniss, dass das Schwefeleisen, welches noch im Stein enthalten ist, durch die Oxyde des Kupfers zersetzt wird, wodurch man ein Produkt erhält, welches im Zustande grösster Reinheit fast nur aus Schwefelkupfer besteht, und dessen Erzeugung dieser Methode ganz eigenthümlich ist. In der Praxis ist freilich der Erfolg nicht immer so vollständig, weil eine längere Dauer des Schmelzens die Kosten vermehren würde. Auch hat die Erfahrung gezeigt, dass es am besten ist, eine gewisse Menge Schwefeleisen im Stein, und eine ansehnliche Menge Kupferoxydul in den Schlacken zu lassen, da diese, wie schon bemerkt, zur Gewinnung von vorzüglich reinem Kupfer benutzt werden. Auch darf die Menge der oxydirten Erze nie so gross sein, dass eine Abscheidung von metallischem Kupfer eintritt, da dessen Qualität nicht besonders ist. Darum lässt man gewöhnlich 4—8 pCt. Eisen im Stein und 3—5 pCt. Kupfer in der Schlacke.

Der geröstete Rohstein macht stets mehr als die Hälfte der Beschickung aus: die Erze gehören der vierten Klasse an, und stammen grösstentheils aus Chile, Peru, Toscana und Australien. Als Zuschläge dienen alle Schlacken der Arbeiten IX. und X., welche Kupferoxydul enthalten, so wie ausserdem Heerdmasse von allen Operationen und Kupferhammerschlag von den Walzwerken. Das Brennmaterial besteht aus 74 Anthracit und 26 Steinkohle.

Die Oefen, sonst denen für die Roharbeit fast gleich, haben

---

*) S. Gurlt a. a. O.

eine gleichmässig und sehr wenig geneigte Heerdsohle, deren Neigung gegen die Stichöffnung gegen eine der beiden längeren Seiten des Ofens gerichtet ist. Die Temperatur steigt zuletzt bis zum Weissglühen.

Obwohl die Zusammensetzung der Beschickung sich mit der Beschaffenheit der reichen Erze ändert, so besteht sie doch im Mittel aus:

Geröstetem Stein	1,002		
Reichen Erzen	0,435		
Schlacken von IX.	0,108		
Raffinirschlacken	0,043		
Kupferhaltigen Produkt. VII. Klasse	0,012		
		1,600	Tonnen.
Heerdmasse	0,107		
Sand der Ofensohlen	0,075		
Ofenwandsteine	0,011		
		0,193	"
		1,793	Tonnen.

Man öffnet zunächst das Register, bringt den gerösteten Rohstein, die reichen Erze und die kupferhaltigen Produkte auf den Heerd, schliesst das erstere, öffnet die Arbeitsthür und breitet Alles gleichförmig aus. Alsdann wirft man die zerkleinerten Heerdmassen und die Schlacken darauf und schliesst die Thür wiederum. Die einzelnen Stoffe verwandeln sich an der Oberfläche bald in eine Fritte, aber erst nach Verlauf einer Stunde tritt Erweichung und Gasentwicklung ein. Später kommt das Ganze in Fluss, und nach 5¼ Stunden erfolgt der Abstich, wobei zuerst der Stein, dann die sehr flüssige Schlacke abfliesst, welche man in zwei Parthieen sondert, nämlich a. die reiche, welche zur Schmelzung VI. kommt, und b. die ärmere, welche bei der Roharbeit (II.) zugeschlagen wird.

Das Verhältniss der angewandten Materialien und der Produkte ist folgendes:

Material.		Produkte.	
Gerösteter Rohstein	0,559	Weisser Stein für IX.	0,402
Rohes Erz 4ter Klasse	0,243	Arme Schlacken	0,261
Kupferhalt. Produkte 7ter Kl.	0,007	Reiche Schlacken	0,281
Schlacken von IX.	0,060	Heerd (für IV.)	0,009
Schlacken von X.	0,024		0,953
Heerd	0,060		
Erdige Stoffe, Sand	0,041		
Ziegel	0,006		
	1,000		

Der weisse Stein hat, wenn er fast frei von Eisen ist, eine sehr helle grauweisse Farbe, krystallinisch strahligen Bruch, ein spec. Gew. = 5,7, und ist frei von metallischem Kupfer. Gewöhnlich aber ist er viel dunkler, bläulich, spec. Gew. = 5,31, und enthält in Blasenräumen etwas metallisches Kupfer. Die Zusammensetzung beider Varietäten ist:

	a. der weissen		Schwefel	b. der bläulichen		Schwefel
Schwefel	21,06			23,0		
Kupfer	77,63	=	19,58	66,9	=	16,65
Eisen	0,70		0,40	9,2		5,25
Nickel (Mn)	—		—	0,5		0,25
Zinn (As)	0,10		0,03	0,7		0,27
	99,49		20,08	99,4		22,42

Man sieht, dass a. reines Kupfersulfuret ist, wie man es nie bei den Hüttenprozessen des Continents erhält. Die Abänderung b. ist im Wesentlichen = $\acute{C}u^3 \acute{F}e$. Durch die Untersuchung zahlreicher während 14 Tagen gesammelter Proben ergab sich die mittlere Zusammensetzung des Steins zu 20,5 Schwefel, 73,2 Kupfer, 6,3 Eisen, woraus man 83,6 $\acute{C}u$ (= 66,7 Cu), 9,9 $\acute{F}e$ und 6,5 metallisches Kupfer berechnen kann, so dass 1 At. $\acute{F}e$ auf 4—5 At. $\acute{C}u$ kommt.

Die Schlacken von dieser Arbeit sind dunkelbräunlichgrün, homogen, dicht, im Bruch körnig und krystallinisch. Auch bei ihnen ist, gleichwie bei den Rohschlacken, das Verhältniss des Schwefels zum Kupfer grösser als im Stein; ihr Kupfergehalt beträgt im Durchschnitt 1 pCt. Die reichen Schlacken, welche den ganz weissen, fast eisenfreien Stein begleiten, enthalten im Mittel 2,4 pCt. Kupfer in der Form von Oxydul.

Ihre Zusammensetzung ergeben folgende zwei Analysen:

	Arme Schlacke	Reiche Schlacke
Kieselsäure	33,8	33,0
Eisenoxydul	56,0	55,0
Kupferoxydul	0,9	2,7
Andere Metalloxyde	2,1	2,0
Thonerde	1,5	1,6
Kalk	1,4	1,4
Magnesia	0,3	0,3
Kupfer	2,9	2,9
Eisen	0,3	0,3
Schwefel	0,8	0,8
	100.	100.

In den Silikaten dieser Schlacken ist der Sauerstoff der Basen und der Kieselsäure etwa = 1 : 1⅕; sie sind also Gemenge von Singulo- und Bisilikaten.

Le Play fand, dass bei diesem Schmelzprozess das anfangs entstehende flüssige Produkt ein an Eisen und Schwefel reicherer Stein als das Endprodukt ist. Es ergab sich nämlich der Kupfergehalt

		im Stein	in der Schlacke
nach 3 Stunden 10 Min.	=	54	9
„ 4 „	=	52	8
„ 5 „	=	65	5
„ 5 „ 50 „	=	74	3½

Es findet also eine allmälige Concentration des Steins statt, indem das Schwefeleisen desselben von dem Kupferoxydul der Schlacke zersetzt wird. Wollte man die Materialien gleichzeitig und feinpulverig in den Ofen bringen, so würde der Heerd stark angegriffen, die Schlacke ärmer an Eisen werden, und metallisches Kupfer sich bilden. Geschieht dies aber zuweilen dennoch, so ist es von geringerer Güte. Eine Probe davon enthielt: 92,0 Kupfer, 0,8 Eisen, 0,7 Nickel und Kobalt, 2,1 Zinn und Arsenik, 3,5 Schwefel.

V. Darstellung des blauen Steins, oder Schmelzung gerösteten Rohsteins mit gerösteten Erzen von mittlerem Gehalt. Diese Arbeit, so wie die sie ergänzenden Nr. VII. und VIII., haben im Wesentlichen den Zweck, einen reicheren und reineren Stein als der gewöhnliche von IV. ist, darzustellen*). Die dazu erforderlichen Operationen bezeichnet man auf den Werken von Wales mit dem Namen Extra-Arbeit (extra-process) im Gegensatz zu der gewöhnlichen Arbeit in Nr. IV. Ihre Aehnlichkeit liegt in der Anwendung desselben Materials, des gerösteten Rohsteins; ferner darin, dass ihre Produkte sämmtlich der Arbeit IX. unterliegen, und dass die reichen Schlacken von IV., die der Operation VI. unterworfen werden, einen Stein liefern, der gleich dem blauen Stein von V. zu den Arbeiten VII. und VIII. gelangt. Nr. VI. setzt beide mithin gleichsam in direkte Verbindung.

Andererseits bieten sie aber auch wesentliche Verschiedenheiten dar. Die Produkte der Extra-Arbeit verdanken ihre vorzügliche Qualität nicht blos einer sorgfältigeren Behandlung, son-

*) Diese Angabe von Le Play stimmt nicht mit den Ergebnissen seiner Versuche.

dern auch einer genaueren Auswahl der Erze. Die Erfahrung hat diejenigen einheimischen und fremden Erze kennen gelehrt, welche bei gleicher Behandlung entweder ausgezeichnetes, oder mittelgutes oder ordinaires Kupfer geben. Wo das erste der Fall ist, kommen sie zur Arbeit V., sei es in der Form von Rohstein oder als geröstetes Erz; die mittelguten bilden das Material für die gewöhnliche Arbeit (I—IV.); die schlechteren endlich werden zwar eben so behandelt, jedoch getrennt von jenen in besonderen Oefen, so dass ihre Produkte für sich bearbeitet werden, einschliesslich selbst der letzten Operation des Raffinirens.

Der Schmelzprozess V. hat viel Aehnliches mit IV., nur ist die Beschickung eine andere, und da in ihr mehr Schwefelmetalle enthalten sind, so erfolgt die gegenseitige Wirkung rascher und vollständiger, so dass grössere Mengen in gleicher Zeit verarbeitet werden können. Man verschmilzt wöchentlich 22 Chargen, jede bestehend aus:

Geröstetem Rohstein	1,592	} 2,000	Tonnen.
Gerösteten Erzen von mittlerem Gehalt	0,406		
Sand der Heerdsohle	0,185	} 0,203	„
Ziegel	0,018		
		2,203	„

Verhältniss der Beschickung zu den Produkten der Schmelzung:

Beschickung:		Produkte:	
Gerösteter Rohstein von III.	0,722	Blauer Stein für VII.	0,495
Geröstetes Erz 2ter Klasse	0,185	Schlacken für II.	0,434
Zuschläge	0,093	Heerd für IV.	0,008
	1,000		0,937

Das Hauptprodukt, der blaue Stein, ist reicher an Schwefel und Eisen als der gewöhnliche weisse Stein; er sieht auf dem frischen Bruch dunkelgrau, heiss zerbrochen aber bläulich aus, daher sein Name.

Aus vielen im Verlauf einer Woche genommenen Proben ergab sich folgende Zusammensetzung:

Schwefel	23,0
Kupfer	56,7
Eisen	16,3
Nickel	1,6
Zinn	1,2
Schlacke	0,5
	99,3

Hiernach besteht er aus:

Kupfer	7,22
Kupfersulfuret	61,96
Eisensulfuret	25,61
Nickelsulfuret	2,48
Zinnsulfuret	1,53
Schlacke	0,50
	99,30

Die gleichzeitig fallenden Schlacken enthalten Kupferoxydul und Steintheilchen. Eine Probe gab: 36,0 Kieselsäure, 54,4 Eisenoxydul, 0,7 Kupferoxydul, 0,8 Thonerde, 1,2 Kalk, 0,2 Magnesia, 2,5 verschiedene Oxyde, 4,2 pCt. Stein. Das Silikat ist = $2\dot{R}\ddot{S}i + \dot{R}^2\ddot{S}i$.

Der Gehalt an metallischem Kupfer ist für den blauen Stein charakteristisch; man bemerkt es, wie bei unseren Dünnsteinen, in Höhlungen als zusammengehäufte oder pulverige Massen oder seidenglänzende Fäden, nie aber als geschmolzene Kugeln. Dies beweist, dass es sich nicht während der Schmelzung im Ofen absondert, sondern erst ausserhalb desselben bei allmäliger Abkühlung des Steins. Le Play nimmt an, dass im Stichheerde eine gegenseitige Wirkung von Stein und Schlacke stattfindet, und dass, wenn die Temperatur den Erstarrungspunkt des Kupfers erreicht, das Kupferoxydul der Schlacke seinen Sauerstoff an das Eisen des Steins abgiebt, dessen Schwefel aber nicht mehr mit dem Kupfer in Verbindung tritt. Deshalb enthält der reinste (eisenfreie) weisse Stein kein metallisches Kupfer, da er kein Schwefeleisen enthält, und eben so zeigte der beim Abstechen sogleich von der Schlacke getrennte Stein dasselbe nicht, der übrige aber allerdings. Auch liess sich bemerken, dass um so mehr Kupfer ausgeschieden wird, je reicher die Schlacke an Oxydul ist.

Die angeführte Theorie ist indessen wohl nicht richtig, da bekanntlich die Verwandtschaft des Kupfers zum Schwefel so gross ist, dass sie sich auch äussert, wenn das Metall längst fest ist. Wo bliebe auch der Schwefel in den geschlossenen Blasenräumen? Es scheint naturgemäss, diese Ausscheidungen des Metalls aus reichen Kupfersteinen der gegenseitigen Wirkung von Schwefelkupfer und Kupferoxydul zuzuschreiben und die Blasenräume als nothwendige Folge der gasförmig entweichenden schwefligen Säure zu betrachten. Ganz richtig ist es aber, dass dieser Vorgang nicht in der Hitze des Ofens erfolgt (die flüssige Masse

nie ein Gemenge von Kupfer und Schwefelkupfer ist), denn das Metall bildet keine geschmolzene Masse.

Indem wir an die bereits früher (S. 277) erwähnte Ansicht Plattner's erinnern, wonach die Kupferausscheidung in Steinen auf einem ursprünglichen Gehalt von Fe^2S beruhen soll, führen wir hier einige diesen Gegenstand betreffende Versuche Percy's*) an. Wenn man ein Gemenge von Kupfersulfuret und einem aus 4 At. Eisen und 3 At. Schwefel bestehenden Gemisch von 2FeS und Fe^2S mit $\frac{1}{8}$ fein zertheiltem metallischem Kupfer bei Luftabschluss zusammenschmilzt, so enthält das Produkt in seinen Blasenräumen fadenförmiges Kupfer, allein der Erfolg ist derselbe, auch wenn man den Sulfureten kein Kupfer hinzusetzt, was offenbar für Plattner's Ansicht spricht, um so mehr, als die Kupferabscheidung gar nicht erfolgt, wenn man zuvor überschüssigen Schwefel hinzufügt, der mithin das Eisenhalbsulfuret in Sulfuret verwandelt. Allerdings bemerkt man, wie Percy fand, auch im geschmolzenen Kupfersulfuret sowohl wie in einer Mischung von ihm und von Schwefelkies die Bildung von metallischem Kupfer, was zu erklären bis jetzt noch nicht möglich ist.

VI. Darstellung des weissen und rothen Schlackensteins, oder das Verschmelzen der reichen Schlacken von IV., VII. und VIII. Durch diese Arbeit bezweckt man, das als Oxydul in jenen Schlacken enthaltene Kupfer in einen Stein zu bringen, der reicher ist als der blaue Stein von V., und man erreicht diesen Zweck, indem man das Kupferoxydul der Schlacken mit einem Stein in Berührung bringt, der aus den den Schlacken beigemengten Partikeln oder aus reinen, nur Kupfer- und Eisensulfuret enthaltenden Mineralien herstammt. Hierbei hat sich gezeigt, dass das Produkt reiner ausfällt, wenn man gleichzeitig einen Theil Kupfer als Metall abscheidet. Man fügt deshalb Kohlenklein hinzu, und erhält so unter dem Stein zwei getrennte Schichten, zu unterst ein unreines Schwarzkupfer (bottoms), und darüber eine weisse spröde Legirung von Kupfer und Zinn, Hartmetall (hard metal).

Die zur Steinbildung benutzten Erze bestehen aus einem sehr reinen quarzigen Kupferkies, der zu arm ist, um geröstet zur Arbeit V. zu kommen. Man bringt zuerst ihn, hierauf die Kohlen und später erst die Schlacken auf den Heerd. Jede Charge enthält im Mittel 2 Tonnen kupferhaltiger Stoffe, und zwar

*) Metallurgie. Bd. 1. S. 410.

Schlacken von IV., VII. und VIII.	1,718	
Quarzigen Kupferkies	0,166	
Abfälle von VIII., IX. und X.	0,116	
		2,000

wozu noch kommen:

Kohle	0,099	
Erdige Stoffe vom Heerd	0,076	
Desgl. von den Ofenwänden	0,020	
		0,195
		2,195

Die Schmelzarbeit währt etwa 5¼ Stunden, und ein Ofen verarbeitet in der Woche 22 Chargen.

Das Verhältniss der Materialien und der Produkte hierbei ist:

Materialien:		Produkte:	
Reiche Schlacken von IV.	0,671	Weisser Stein für VIII.	0,057
Desgl. von VII.	0,095	Rother desgl.	0,016
Desgl. von VIII.	0,053	Hartmetall	0,005
Kiesiges Erz fünfter Klasse	0,079	Schwarzkupfer für IX.	0,008
Abfälle	0,055	Schlacken	0,901
Kohle	0,001	Heerd für IV.	0,006
Erdige Stoffe	0,046		0,993
	1,000		

Der weisse Stein dieser Operation ist dem von IV. sehr ähnlich; der rothe, welcher bei schwefelreicheren Beschickungen sich vorzüglich bildet, gleicht dem blauen von V., ist aber gewöhnlich frei von metallischem Kupfer, dichter im Bruch, und reicher an Schwefelkupfer.

	Weisser Stein.	Schwefel	Rother Stein.	Schwefel
Schwefel	20,4		22,9	
Kupfer	75,4 =	19,0	62,5 =	15,8
Eisen	3,1	1,8	12,0	6,8
Nickel	—	—	0,2	0,1
Zinn	0,3	0,08	1,8	0,5
	99,2	20,88	99,4	23,2

Jener enthält ungefähr 10 At. Ɇu, dieser etwas mehr als 2 At. Ɇu gegen 1 At. Ḟe.

Das sogenannte **Hartmetall** ist zinnweiss, hart, spröde; es wird an die Fabrikanten verkauft, welche Broncenägel zum Befestigen von Kupferplatten anfertigen. Es enthält nach einer Analyse:

Kupfer	66,2
Zinn	28,4
Eisen, Nickel, Kobalt	2,7
Arsenik	2,0
Schwefel	Spur
	99,3

Durch diese Legirung, welche Arsenik und Zinn aufnimmt, wird der Stein jedenfalls gereinigt.

Sie enthält etwas mehr als 4 At. Cu gegen 1 At. Sn.

Das unreine Schwarzkupfer (bottoms), welches die unterste Schicht des Ganzen ausmacht, bildet dünne Platten von broncefarbigem röthlichem Bruch, ist sonst aber grau und spröde, und enthält:

Kupfer	86,5
Eisen, Mangan, Nickel	3,2
Zinn	0,7
Arsenik	1,8
Schwefel	6,9
	99,1

Die Schlacken von dieser Operation, welche denen von IV gleichen, werden auf die Halde gebracht. Sie enthalten im Durchschnitt 0,4 pCt. Kupfer. Eine Probe gab:

Kieselsäure	40,0
Eisenoxydul	52,9
Thonerde	1,8
Kalk	2,4
Magnesia	0,3
Zinnoxydul	0,5
Oxyde von Chrom, Nickel, Kobalt	1,0
Kupfer	0,4
Schwefel	0,35
	99,65

Es sind Gemenge von Singulo- und Bisilikaten (Sauerstoffverhältniss = 1 : 1½).

VII. Darstellung des weissen Extra-Steins, oder das Röstschmelzen des blauen Steins von V. Der Ausdruck Röstschmelzen soll als Uebersetzung des englischen roasting das der Methode eigenthümliche Verfahren bezeichnen, welches den Röst- und Schmelzprozess in eine einzige Operation zusammenzieht. Da diese Arbeit nämlich den Zweck hat, den blauen Stein in

einen weissen, ähnlich wie IV, zu verwandeln, und die für die Güte des Kupfers nachtheiligen Stoffe abzuscheiden, so sind zwei unmittelbar auf einander folgende Operationen nöthig: 1. eine langsame Schmelzung oder ein Rösten in mässiger Hitze, wobei durch den Einfluss der Luft der grössere Theil jener Stoffe, zugleich aber auch eine beträchtliche Menge Kupfer oxydirt wird, 2. eine Schmelzung in starker Hitze, in welcher die Kieselsäure jene Oxyde aufnimmt, und der in der ersten Periode unzersetzt gebliebene Stein sich concentrirt, indem sein Schwefeleisen auf das Kupferoxydul der Schlacke reagirt.

Der blaue Stein ist die einzige kupferhaltige Substanz, welche in diese Arbeit gegeben wird; aber der ihm anhängende Sand und der des Heerdes, die Steine des letzteren und die Luft sind die übrigen wirksamen Stoffe. Jede aus 2 Tonnen Stein bestehende Charge wird in 12 Stunden gemacht, und bevor die nächste eingeführt wird, lässt man den Ofen ½ Stunden abkühlen. Den Stein wendet man in grossen Stücken von 2—2½ Ctr. an, welche in einigen Abstand von der Feuerbrücke und nicht unmittelbar neben einander gelegt werden.

Man schliesst die beiden Arbeitsthüren sorgfältig, und achtet in der ersten Periode nur auf das Register, so dass der Stein tropfenweise einschmilzt. Nach etwa 8 Stunden ist das Ganze halb geschmolzen; dann schliesst man das Register, worauf Stein und Schlacke sich trennen, die man in Sandformen absticht.

Das Verhältniss der Materialien und Produkte ist hierbei:

Blauer Stein von V.	0,789	Weisser Stein für VIII.	0,588
Sand	0,108	Arme Schlacke für II.	0,103
Thon und Ziegel	0,006	Reiche Schlacke für VI.	0,177
	0,903	Heerd für IV.	0,008
			0,876

Der weisse Stein enthält:

Schwefel	20,1
Kupfer	77,5
Eisen	2,2
	99,8

Ausserdem nur Spuren von Arsenik, Nickel und Kobalt.

Die Schlacken sind Singulosilikate von Eisenoxydul.

VIII. Darstellung des Metallsteins, oder das Röstschmelzen des weissen Extra-Steins. Die Arbeit ist der vorigen ähnlich und hat, wie sie, zwei Perioden. In der ersten erfolgt das eigentliche Rösten, d. h. ein sehr langsames Einschmelzen des

Steins bei Luftzutritt; in der zweiten findet die Concentration des Steins unter der Schlacke statt. Da es hier an Schwefeleisen fehlt, so bildet sich in der ersten Periode viel Kupferoxydul, und in der zweiten folglich eine daran reiche Schlacke. Durch die Wirkung dieses oxydirten Kupfers auf den Stein erfolgt eine Metallabscheidung, welche die schädlichen Beimischungen aus dem Stein fortnimmt.

Man verarbeitet den weissen Stein von VII. und den weissen und rothen von VI., doch bilden diese letzteren kaum $\frac{1}{5}$ des Ganzen. Auch werden Steine verschiedenen Ursprungs stets getrennt verschmelzen, weil sie Kupfer verschiedener Qualität liefern. Die übrigen Materialien sind die im vorigen Abschnitt erwähnten, auch ist das Detail der Arbeit fast wie dort. Die Dauer jeder Charge ist $3\frac{3}{4}$ Stunden, wovon auf die erste Periode etwa $2\frac{1}{4}$ St. kommen.

Das Mengenverhältniss der Materialien und der Produkte ist:

Materialien		Produkte	
Weisser Stein von VII.	0,712	Metallstein*) VII. für IX.	0,528
„ „ „ VI.	0,125	„ VI. „ „	0,112
Rother „ „ VI.	0,034	Schwarzkupfer von VII. für IX.	0,088
Heerd	0,041	„ „ VI. „ „	0,020
Ziegel und Thon	0,007	Schlacken für VI.	0,118
	0,919	Heerd für IV.	0,004
		Abgänge für VI.	0,002
			0,872

Die **Schlacke** ist blasig, enthält 34 pCt. Kieselsäure, 52 Eisenoxydul, 1 Thonerde, 1 Kalk und 12 pCt. oxydirtes und geschwefeltes Kupfer.

Der **Metallstein** ist eine Art Dünnstein, da er aus Schwefelkupfer, gemengt mit metallischem Kupfer besteht, welches sich ausserhalb des Ofens durch die Berührung mit der kupferoxydulhaltigen Schlacke bildet. Er ist grau, metallisch glänzend, voller Höhlungen mit Kupfer. Eine Probe enthielt:

Schwefel	18,5
Kupfer	81,1
Eisen	0,2
	99,8

mit Spuren von Arsenik, Zinn, Nickel, Kobalt und Mangan, bestand mithin aus 91 Ću, 0,3 F́e und 8,5 Kupfer.

---

*) Englisch regule. Es ist ziemlich, wiewohl nicht ganz, mit Dünnstein gleichbedeutend.

Das Schwarzkupfer ist körnig im Bruch, etwas schiefrig mit matten und glänzenden Stellen. Es enthält 92,5 Kupfer, 1,6 Eisen (mit Nickel, Kobalt und Mangan), 0,2 Zinn, 0,4 Arsenik, 4,8 Schwefel. Eine von Napier untersuchte Probe sogenannter bottoms gab: Kupfer 74,0, Zinn 13,8, Antimon 4,5, Eisen 2,5, Blei 0,8, Schwefel 3,9.

IX. Darstellung von Rohkupfer, oder das Röstschmelzen des gewöhnlichen weissen Steins, der Metallsteine und der unreinen Schwarzkupfer. Bei dieser Arbeit wird durch einen Röstprozess Schwefel und Arsenik verflüchtigt, Eisen und die übrigen fremden Metalle oxydirt und verschlackt, indem einerseits die Luft auf die schmelzende Masse wirkt, und sodann das in grossem Ueberschuss entstandene oxydirte Kupfer auf die noch unzersetzten Theile reagirt, die Abscheidung von Metall bewirkend. Die Produkte sind ein Rohkupfer, welches reiner als die meisten Schwarzkupfer des Continents ist, und eine kupferreiche zur Arbeit IV. kommende Schlacke. Damit aber eine vollständige Wechselwirkung zwischen dem oxydirten und geschwefelten Metall erfolge, theilt man die ganze Arbeit in 4 Abschnitte von fast gleicher Zeitdauer: 1. das eigentliche Rösten, wobei schweflige Säure fortgeht, und die Masse sich oxydirt; 2. Abkühlung des Ofens bis zu einem gewissen Grade, und Aufbrechen des Inhalts; 3. Wiedererhitzen bis zu einer zweiten teigigen Schmelzung, wobei gleichwie in 2, die Einwirkung der Oxyde auf die Sulfurete vor sich geht; 4. starkes Erhitzen bis zum vollständigen Schmelzen, wobei metallisches Kupfer und Schlacken sich absondern. Im Verlauf der Arbeit fügt man von Zeit zu Zeit sehr reiche, oxydirtes und geschwefeltes Kupfer enthaltende Erze hinzu. Die Oefen sind den übrigen ähnlich, nur der Feuerraum ist kleiner, der Heerd im Verhältniss etwas grösser. Die Dauer der gesammten Schmelzung beträgt 24 Stunden. Das Rohkupfer lässt man in Sandformen fliessen, und hebt den Stein in grossen Kuchen ab.

Das Verhältniss der Materialien und der Produkte ist folgendes:

Weisser Stein von IV.	0,577	Rohkupfer v. weiss. Stein	0,433
Metallstein von VIII.	0,171	„ v. Metallstein	0,148
Schwarzkupfer v. VI. u. VIII.	0,034	„ v. Schwarzkupfer	0,030
Reiches Erz 6. Kl.	0,035	Schlacke für IV.	0,087
Sand	0,016	Heerd	0,007
Thon	0,008	Abfälle für VI.	0,001
	0,841		0,706

Das **Rohkupfer**, welches man durch diese Operation erhält, bildet ziemlich dünne Kuchen mit Höhlungen, daher es den Namen blistered copper führt, und ist von dunkelrothem Bruch. Gehalt desselben an fremden Stoffen:

a. von Schlacken und Metallsteinen.
b. von gewöhnlichem weissem Stein.
c. aus Schwarzkupfern der Extra-Arbeit.

	a.	b.	c.
Eisen	0,8	0,7	0,7
Nickel, Kobalt, Mangan	—	0,8	0,9
Zinn, Arsenik	—	0,4	0,8
Schwefel	0,8	0,2	0,1

Die **Schlacken** sind braunschwarz, gewöhnlich porös, sehr hart und zähe, und enthalten metallisches Kupfer. Eine Probe gab: 47,5 Kieselsäure, 28,0 Eisenoxydul, 16,9 Kupferoxydul, 3,0 Thonerde, 0,9 Oxyde von Nickel, Kobalt und Mangan, 0,3 Zinnoxydul, 2,0 metallisches Kupfer. Sie scheinen demnach Gemenge von Bi- und Trisilikaten zu sein.

Man bemerkt, dass die englische Methode des Schwarzkupfermachens sich wesentlich von der unsrigen in Schachtöfen unterscheidet, bei welcher letzteren Reduktion, Schmelzung und Schlakkenbildung in einem beschränkten Raum unmittelbar auf einander folgen. Aber auch bei dem englischen Verfahren werden die ärmeren und unreinen Kupfersteine zuvor sorgfältig gaar geröstet, und dann in kürzerer Zeit reducirend verschmolzen, wobei man quarzige Zuschläge und Kohle hinzugiebt. Allerdings ist das so erhaltene Schwarzkupfer unrein, und wird deshalb nach dem Abziehen der Schlacken 1—2 Stunden verblasen, d. h. der oxydirenden Wirkung der Luft ausgesetzt, wobei man die auf der Oberfläche entstehenden teigigen Oxydmassen von Zeit zu Zeit entfernt.

X. **Das Raffiniren des Rohkupfers** (Darstellung von hammergaarem Kupfer). Die für diese Arbeit benutzten Flammöfen haben zwar im Allgemeinen die Beschaffenheit der Schmelzöfen, jedoch liegt der Feuerraum 1,5 Metres tief, um der Flamme eine grössere Ausbreitung zu verschaffen. Auch der Arbeitsraum ist grösser, um Chargen von mehr als 10 Tonnen einbringen zu können.

Nachdem das Rohkupfer auf den Heerd gebracht worden, verschliesst man die Thüren sorgfältig, und der Arbeiter hat dann in den ersten 18 Stunden nur auf die Feuerung zu achten. Das Kupfer schmilzt nach und nach, es tritt Oxydation und Schlak-

zenbildung ein, wobei die Schlacke ausser Kupferoxydul auch die Oxyde der fremden Metalle aufnimmt. Nach etwa 21½ Stunden ist das Metall frei von jenen, so wie von Schwefel und Arsenik. Alsdann erfolgt das Schäumen, d. h. ein Abziehen und Fortschieben der Schlacke von der Oberfläche. Das Metall befindet sich dann im übergaaren Zustande, weshalb nun eine Operation (toughening) folgt, die durch Anwendung kohliger Stoffe eine Reduktion des aufgenommenen Kupferoxyduls bewirkt, die aber eine scharf bestimmte Grenze hat, da eine längere Berührung des Kupfers mit Kohle die Hammergaare bekanntlich wieder vernichtet. Nach beendigtem Schäumen wirft man nämlich 4—5 Schaufeln Holzkohle (oder einen besonders reinen Anthracit) auf das flüssige Metall, und stösst eine Holzstange von 0,12 M. Durchmesser in die Mitte desselben, das Polen, wodurch natürlich eine lebhafte Gasentwicklung erfolgt, die nach der Qualität des Metalls 15—25 Minuten dauert. Während dieser Zeit wird der Luftzug im Ofen sehr vermindert. Hierauf macht man die Probe, indem etwas Kupfer in eine Form gegossen, und das Stück mittelst eines Stahlmeissels bis auf ¼ oder ⅓ seines Durchschnitts durchgehauen wird. Indem man es dann zerschlägt, ergiebt sich eine gewisse Beschaffenheit der Bruchfläche, die sich nicht beschreiben lässt, und für Kupfer ungleicher Qualität verschieden ist. So haben z. B. beim Kupfer bester Sorte die ersten Proben einen körnigen, matten, dunkelziegelrothen Bruch, der bei den folgenden Proben durch kaum merkliche Uebergänge in dünne Fasern von Metallglanz und blassrother Farbe übergeht, worauf jene wiederum gröber werden, allmälig verschwinden, die Farbe mehr in Gelb verläuft. Würde man dann das Kupfer mit der Kohle noch länger in Berührung lassen, so würden diese Erscheinungen sich in umgekehrter Folge wiederholen.

Ist der richtige Zeitpunkt eingetreten, so entfernt man die Kohlen und eine dünne Schlackendecke, wirft eine Schaufel frischer Kohlen auf, zugleich neues Brennmaterial auf den Rost, um eine Atmosphäre brennbarer Gase zu erzeugen, und schreitet zum Guss. Dieser ist je nach der Bestimmung des Kupfers verschieden. Gewöhnlich wird es mit Giesskellen ausgeschöpft, während welcher Zeit (1½ Stunden) man fortwährend Proben von dem ausgeschöpften Metall nimmt.

Die Dauer der ganzen Arbeit beträgt 24 Stunden.

Das Material und die Produkte stehen in folgendem Verhältniss:

Rohkupfer	0,934	Raffinirtes Kupfer	0,908
Sand	0,013	Schlacken für IV.	0,055
Ziegel und Thon	0,021	Heerd für IV.	0,022
		Abfälle für VI.	0,002

Eine hohe Temperatur ist die Ursache, weshalb die Raffiniröfen mehr als die übrigen leiden, und jährlich dreimal umgebaut werden müssen, was mit Ausnahme der Heerdsohle geschieht, welche man nur ausbessert.

Da wir den Prozess des Raffinirens bereits früher (S. 313) geschildert haben, so bedarf es hier keiner weiteren Erklärung desselben. Neuerlich hat man in der ersten Periode versucht, die Arbeit durch Anwendung heisser Gebläseluft abzukürzen. Auch in England setzte man früher dem raffinirten Kupfer etwas Blei zu, um das Steigen in den Formen zu verhindern; dies hat man jetzt auf die schlechteren Sorten (z. B. das tile copper) beschränkt, bei den besseren aber durch längeres Polen, abwechselnden Luftzutritt und passende Temperatur dichte Gussstücke erlangt.

Die Schlacken vom Raffiniren werden im Ofen nicht ganz flüssig, sie sind blasig, dunkelroth, und schliessen Bruchstücke des Ofenmaterials ein. Die zuletzt entstandenen enthalten ausserdem etwas Kupfer in Körnern. Eine Probe gab bei der Analyse: 47,4 Kieselsäure, 36,2 Kupferoxydul, 3,1 Eisenoxydul, 0,4 Nickel- und Manganoxydul, 0,2 Zinnoxydul, 2,0 Thonerde, 1,0 Kalk, 0,2 Magnesia, und 9 pCt. metallisches Kupfer.

Bei der grossen Mannichfaltigkeit der Erze, welche in Wales zur Kupfergewinnung dienen, ist es natürlich, dass die Anwesenheit schädlicher Stoffe vielfach von Bedeutung ist. Arsenik ist nach Taylor in allen käuflichen Kupfersorten enthalten; Le Play fand es, wie wir gesehen haben, in den Steinen und im Rohkupfer; es soll sich beim Ablöschen von Kupfersteinen mit Wasser ein deutlicher Arsenikgeruch entwickeln, ja in den Blasenräumen der zur Gewinnung von best selected copper dienenden Steine soll sich sogar arsenige Säure finden. Zuschläge von Flusspath scheinen die Entfernung des Arseniks als flüchtige Fluorverbindung sehr zu befördern.

Bei der Häufigkeit des Antimons ist es sehr auffallend, dass Le Play dieses Metalls bei seinen Analysen gar nicht gedenkt. Ohne allen Zweifel kommt es in den englischen Kupferhüttenprodukten ebenso wie in denen des Continents vor, und

Napier fand, wie wir (S. 347) sahen, selbst 4,5 pCt. in einer Probe jenes unreinen, bottom genannten Schwarzkupfers*).

Von dem Vorkommen des Zinns, namentlich in den Produkten, welche aus Erzen von Cornwall stammen, war schon mehrfach die Rede. Nickel und Kobalt, welche ebenfalls öfter in grösserer Menge in den Erzen vorkommen, haben Vivian zu einer Methode der Abscheidung geführt, die auf der Bildung von Speise beruht**). Silber ist in vielen Kupfererzen enthalten, und Gold begleitet dasselbe oder kommt selbstständig in Schwefel- und Kupferkiesen vor. Vivian, Hermann und Morgan haben die sogenannten bottoms des Extraprozesses auf die genannten edlen Metalle zu verwerthen gesucht***).

Le Play hat die im Handel unterschiedenen Sorten des Kupfers der Werke in Wales und die dafür im Jahre 1848 geltenden Preise mitgetheilt.

1. Qualität, best selected copper (aus den Schlacken-Metallsteinen) 98,0 Pfd. Sterl.
2. Qual., best selected copper (aus den Metallsteinen der Extra-Arbeit) 97,5 Pfd. Sterl.
3. Qual., tough copper, zur Ausfuhr bestimmt (Kupfer der gewöhnlichen Arbeit, mit ⅓ der zweiten Sorte gemischt) 96,0 Pfd. Sterl.
4. Qual., tough copper (von der gewöhnlichen Arbeit) 95,2 Pfd. Sterl.
5. Qual., tile copper (desgl. aus minder reinen Erzen) 94,0 Pfd. Sterl.
6. Qual., tile copper (von Schwarzkupfern VI. und VIII.) 93,5 Pfd. Sterl.

Das tile copper enthält nach Abel und Field Spuren — 0,17 pCt. Wismuth, Spuren — 0,07 Antimon, Spuren — 0,31 Arsenik, und bis 0,02 Silber.

Ausser dem Kupferstein und Rohkupfer, welche in der Provinz Coquimbo im nördlichen Chile nach englischer Methode und mit englischen Steinkohlen producirt und zur weiteren Verarbeitung nach England gebracht werden, kommen jetzt auch norwe-

*) Ueber das Verfahren von Beudant und Benoit, das Antimon abzuscheiden, s. Percy. Bd. 1. S. 424.

**) A. a. O. S. 426.

***) Ebendas. S. 428.

gische Kupfererze in Wales zur Verhüttung. Nachdem nämlich im nördlichen Theil Norwegens, zu Kaafjord am Altenfjord, eine englische Gesellschaft die dortigen Erze an Ort und Stelle mit englischen Kohlen mehre Jahre verschmolzen hatte*), fand man es zweckmässiger, den Hüttenbetrieb aufzugeben, und die Erze nach Wales zu schicken. Wir verdanken A. Stromeyer**) Analysen der zu Kaafjord im J. 1849 gafallenen Hüttenprodukte.

Auf dem Continent ist das Elbkupferwerk zu Hamburg auf die Verhüttung überseeischer Erze nach englischer Methode begründet.

Napier versuchte die Abscheidung des Kupfers aus gerösteten Erzen im Flammofen vermittelst des elektrischen Stroms. Rivot und Phillips***) wandten statt dessen metallisches Eisen zur Ausfällung des Kupfers aus der geschmolzenen Masse an. Alle diese Versuche scheinen indessen bei der Ausführung im Grossen sich nicht bewährt zu haben.

Darstellung des Kupfers aus oxydirten Erzen.

Das Verschmelzen solcher Erze, welche das Kupfer in oxydirtem Zustande enthalten, ist ein viel einfacherer Prozess, eine blosse Reduktion durch Kohle. Da aber fast immer eine gewisse Menge kiesiger Erze mit jenen einbrechen, und eine fast vollständige Gewinnung überhaupt nur möglich ist, wenn man das Metall in einem Stein concentrirt, so hat das Verfahren auch manches mit dem früher beschriebenen gemein.

Von dieser Art ist der Kupferhüttenprozess zu Chessy bei Lyon, dessen Ausdehnung indessen beschränkt und dessen Produkte nicht besonders untersucht sind†).

Beispiele der Kupfergewinnung gleichzeitig aus geschwefelten und oxydirten Erzen liefern mehrere Hüttenwerke des Urals, z. B. die von Bogoslowsk ††). Die dortigen Erze, aus den Gruben an der Tura stammend, bestehen zu $\frac{3}{4}$ aus Kiesen (Kupferkies, Kupferglanz), ausserdem aus Malachit u. s. w.; jene brechen in Kalk, letzteres vorzüglich in Quarz. Der Kupfergehalt der Erze beträgt $1\frac{1}{4}$—$7\frac{1}{2}$ pCt.; reichere von 20 pCt. machen kaum $\frac{1}{100}$ des Ganzen aus.

---

*) S. Russegger in Karsten's Archiv. Bd. 15.

**) J. f. pr. Chem. Bd. 61. S. 36.

***) Compt. rend. T. XXIV. u. XXV. und Ann. des Mines. IV. Sér. XIII.

†) Marguerin; Ann. des Mines. II. Sér. VII. 293.

††) P. Laletin im Gorny Journal 1849. Erman's Archiv Bd. 8. S. 381.

Sie gelangen zunächst zur Roharbeit, für welche in Bogoslowsk 12 Schachtöfen, je drei in einer Hütte und mit gemeinschaftlicher Esse, sich befinden. Die Beschickung besteht aus 66 Th. geschwefelten und 34 Th. oxydirten Erzen, denen man 80 Th. Diorit und 20 Th. Kalkstein, ausserdem aber 14 Th. Rohschlacken, 11½ Th. Schwarzkupferschlacken und 1½ Th. Ofenbrüche zuschlägt. In 24 Stunden sticht man in einem Ofen 360 Pud durch, und gewinnt durch zweimaliges Abstechen in einem Tage 2080 Pud Rohstein, der 30—40 pCt. Kupfer und 35—50 pCt. Eisen enthält. Er wird in Stadeln in Quantitäten von 2500 Pud mit Holz 2—3 Tage geröstet.

Zur Schwarzkupferarbeit dienen 6 Flamm- oder Spleissöfen, die mit Holz gefeuert werden. Zuerst lässt man den Stein langsam einschmelzen, wozu 8—9 Stunden erforderlich sind. Dann setzt man das Gebläse in Gang, rührt die Masse zuweilen mit feuchten hölzernen Stäben um, und zieht die Schlacken ab, welche 67,3 pCt. Silikate und 23 pCt. Schwefelverbindungen enthalten, und zur Roharbeit kommen. Hierauf bringt man eine neue Menge Stein auf den Heerd, bis dessen Gesammtquantum 250 Pud beträgt, behandelt sie in gleicher Weise, und wirft reiche Schlacken von früheren Arbeiten darauf. Nachdem die Masse 3—4 Tage im Fluss erhalten worden, zeigen sich einzelne Stücke von Kupferstein an der Oberfläche; man zieht dann die Schlacken ab; es erfolgt Aufkochen und Sprützen und Entwicklung von schwefliger Säure. Man lässt den Ofen abkühlen, setzt nach 1½ Stunden nochmals 25 Pud Kupferstein und 5 Pud reiche Schlacken hinzu, feuert von neuem, und wiederholt dies, bis im Ganzen 460 Pud Stein sich auf dem Heerd befinden. Alsdann wird die Schlacke entfernt, starkes Feuer gegeben, nach einiger Zeit gekühlt, und wenn die neuentstandene Schlacke eine rothe Kruste bildet, wieder geheizt, worauf man die Probe macht. In einen eisernen Löffel ausgeschöpft, darf sie, nachdem derselbe in Wasser getaucht worden, nicht fest an ihm haften, ihre Oberfläche muss in der Mitte vertieft sein, nicht aber erhaben oder aufgebläht. Man sticht das Schwarzkupfer alsdann in eine eiserne Rinne ab, die mit schwerem Gestübe beschlagen ist, und aus der es in Sandformen fliesst.

Es ist dunkelroth, spröde, im Bruch blasig und uneben. Es enthält 3,32 pCt. Eisen, 0,45 Schwefel, 0,39 Kiesel (?)*).

*) Angeblich auch Kupferoxydul, was wenig wahrscheinlich ist.

Die Schlacken von dieser Arbeit sind verschiedener Art. Die arme Schlacke, mit 2—10 pCt. Kupfergehalt, kommt zur Roharbeit; sie sieht blauschwarz und dicht aus. Die dunkelrothen reicheren Schlacken und der Dünnstein werden bei derselben Arbeit mit verschmolzen.

Man producirt in Bogoslowsk jährlich 19000 Pud Schwarzkupfer bei einem Abbrand von 1580 Pud oder 0,08 des Ertrages.

Das Schwarzkupfer wird in denselben Oefen nach Wiederherstellung des Heerdes in Spleisskupfer verwandelt, gleichsam eine Fortsetzung der ersten Arbeit. 200 Pud liefern in 24 Stunden 150 Pud von homogener feinkörniger Beschaffenheit im Bruch, 97,3 Kupfer und etwas Oxydul, 2,1 Eisen, 0,4 Schwefel enthaltend. Ausserdem fallen 40—50 Pud dunkelrother reicher Schlacken, welche ein Gemenge von Schwefelmetallen und Silikaten sind.

Die Verwandlung des Spleisskupfers in hammergaares oder Stück-Kupfer erfolgt in einem Flammofen, auf dessen, von einem glimmerhaltigen Quarzsand und schwerem Gestübe gebildeten Heerd man 125—150 Pud Kohlen, dann 250 Pud Kupferstücke bringt, die in 12 Stunden bei Holzfeuerung hammergaar gemacht werden. Nach 6 Stunden ist das Metall eingeschmolzen; man wirft dann feuchtes Kohlenpulver darauf, rührt mit Stangen von frischem Holz um, und nimmt nach viermaligem Abziehen der Schlacken die Probe, worauf nöthigenfalls der Kohlenzusatz und das Umrühren wiederholt werden, und das Kupfer schliesslich in erwärmte eiserne Formen fliesst. Die Hütte von Bogoslowsk producirt jährlich 16000 Pud Stück-Kupfer.

In wissenschaftlicher Beziehung interessant ist das Vorkommen des Vanadins in den Kupfererzen und Hüttenprodukten des Gouv. Perm. Nach Schubin*) enthält der Sandstein, in welchem die Kupfererze vorkommen, zuweilen Volborthit (vanadinsaures Kupferoxyd), und das gleichzeitig fallende Schwarzkupfer (a.) und die sehr harten Ofensauen (b.):

	a.	b.
Kupfer	90,52	12,64
Eisen	6,17	75,97
Kohlenstoff	0,94	3,03
Vanadin	1,21	1,99
Kiesel	—	2,51
Aluminium	—	0,89
Magnesium	—	0,78
Calcium	—	0,95 **)
	99,84	98,76

*) S. Fritzsche in den Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 78. S. 338.
**) Vgl. S. 320. Nr. 6.

In zwei verschiedenen Schlacken waren 1,3 und 1,57 pCt. Vanadinsäure enthalten.

B. Gewinnung des Kupfers auf nassem Wege.

Cementkupfer. Schon seit langer Zeit existirt an mehren Orten eine sehr einfache Methode, Kupfer zu gewinnen, welche sich auf die bekannte Erfahrung gründet, dass metallisches Eisen aus den Auflösungen von Kupfersalzen das Metall vollständig niederschlägt, während ein Aeq. Eisen als Eisenoxydul sich auflöst.

In Gruben, wo geschwefelte Kupfererze durch den Einfluss der Luft sich oxydiren, löst sich das entstehende schwefelsaure Kupferoxyd in dem das Gestein durchdringenden Wasser auf. Solche (auch Eisenvitriol enthaltende) Grubenwässer pflegt man durch Einlegen von metallischem Eisen zu zersetzen, und das ausgefällte Kupfer Cementkupfer zu nennen. Auf der Insel Anglesea werden täglich 3900 Kubikfuss solcher Cementwasser aus den Gruben gehoben, in Bassins zum Klären geleitet, und dann durch successives Verweilen in Sümpfen, in denen Eisen liegt, entkupfert. Das mit Eisenoxyd und basischen Salzen gemengte Kupfer lässt man eintrocknen (es enthält dann 15 pCt. Kupfer) und setzt es beim Schmelzen des Kupfersteins zu. Die jährliche Produktion von solchem Cementkupfer soll dort 1600—2000 Ctr. betragen.

Zu Schmölnitz in Ungarn giebt man sie zu 2500 Ctr. an. Zu Neusohl, Fahlun, Goslar ist sie viel unbedeutender. Vgl. auch die frühere Darstellung von Cementkupfer aus den Mutterlaugen von Mansfelder Kupfersteinen S. 302, und die später zu beschreibende dortige Entsilberungsmethode.

Ueber das Verfahren zu Schmölnitz s. Oesterr. Zeitschr. f. B.- u. Hüttenwesen. 1860 u. 1861.

Diese Gewinnung von Cementkupfer hat in neuerer Zeit auf die Idee geführt, auch Kupfererze, welche im Gestein fein eingesprengt sind, mittelst Säuren zu extrahiren, wozu sich Salzsäure, als bekanntes Nebenprodukt bei der Sodafabrikation, so wie auch die in Bleikammern gewonnene Schwefelsäure (Kammersäure) vorzüglich zu eignen schienen. Da jedoch die geschwefelten Kupfererze von diesen Säuren nicht oder kaum angegriffen werden, so lässt sich eine solche Extraction nur auf oxydirte Kupfererze, wie insbesondere die Carbonate (Kupferlasur und Malachit) anwenden. Dabei tritt jedoch die Schwierigkeit ein, dass, wenn das Gestein, in welchem die Erze vorkommen, Kalkstein ist, die

Säure dasselbe gleichfalls auflöst, was in praktischer und ökonomischer Hinsicht unvortheilhaft ist.

Ist jedoch das Gestein oder die Gangart im Wesentlichen Quarz, so hat die Behandlung mit Salzsäure keine Schwierigkeit. So werden bei Linz am Rhein die auf der Grube Virneberg einbrechenden oxydirten Kupfererze mittelst Salzsäure ausgelaugt, worauf man das Kupfer aus den Laugen durch Eisen ausfällt, während man ebendaselbst die Erze der Grube St. Josephsberg mittelst der sauren Mutterlauge von Eisenvitriol in ähnlicher Art zu Gute macht.

Zu Stadtberge in Westphalen finden sich Kupferschiefer, Malachit enthaltender Sandstein und Kieselschiefer. Hier röstet man in einem mit Gebläse versehenen Schachtofen Zinkblende für sich oder mit Schwefelkies, und wirft von Zeit zu Zeit Salpeter durch die verschliessbare Gicht; dadurch bildet sich ein Gemenge von schwefliger Säure, Schwefelsäure und Untersalpetersäure, die man, mit Luft und Wasserdampf gemengt, unter einen Rost leitet, auf welchem das grobgeschlagene Erz liegt. Die Säuren lösen die Kupfererze auf, und die Lauge sammelt sich in einem steinernen Bassin unter dem Rost; sie wird durch Eisen entkupfert, wenn sie die erforderliche Stärke erlangt hat. Das Cementkupfer enthält 77—80 pCt. Kupfer; es wird gewaschen, zusammengepresst, und in einem Flammofen zu Schwarzkupfer verschmolzen, welches man im Heerde gaar macht. Das Gaarkupfer enthält nach v. Kobell: 99,89 pCt. Kupfer, 0,06 Blei, 0,06 Kalium, und eine Spur Silber. Aus den Mutterlaugen stellt man Eisenvitriol dar*).

Geschwefelte Kupfererze sucht man durch Rösten zu oxydiren, und dann durch Wasser oder unter Beihülfe von Säuren auszulaugen.

Auf der Sternhütte bei Linz am Rhein werden arme kiesige Erze mit 2—2½ pCt. Kupfer in besondern Schachtöfen mit Steinkohlen schichtweise geröstet, und dann zwischen Walzen zerkleinert. In einem von Rhodius construirten Muffelofen röstet man unter Anwendung eines Gebläses Zinkblende, und lässt die schweflige Säure nebst Wasserdämpfen in steinerne Bassins treten, in welchen auf einem von Basaltsäulen construirten Rost das geröstete Erz ausgebreitet liegt. Indem man dasselbe nach einiger Zeit auslaugt und sodann von neuem der Wirkung der sauren

*) Delesse in den Ann. des Mines. 1842.

Dämpfe aussetzt, löst man die Kupfersalze allmälig auf, und schlägt schliesslich das Kupfer aus den Laugen durch Eisen nieder, worauf man es in Schwarz- und Gaarkupfer verwandelt*).

In der Nähe von Massa maritima in Toscana, auf der Hütte von Capanne vecchie bedient man sich eines von Bechi und Haupt eingeführten Verfahrens**). Die dortigen Erze sollen in Quarz eingesprengte Kupferkiese mit etwas Zinkblende und Bleiglanz sein, und einen Gehalt von nur 1¼—2 pCt. Kupfer haben. Sie werden in Haufen gebrannt, dann gepocht und gemahlen, und in Flammöfen abermals geröstet, wobei man zuletzt einige Prozente Kochsalz hinzusetzt. Hierauf laugt man die Masse zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Schwefelsäure aus, fällt die Laugen durch Kalkmilch, verschmilzt die Niederschläge (welche schwefelsauren Kalk enthalten) zu Stein, und verarbeitet diesen auf Schwarz- und Gaarkupfer.

Bei diesem Verfahren soll nicht blos das durchs Rösten entstandene schwefelsaure Kupferoxyd in Chlorid verwandelt werden, sondern auch das bereits entstandene Kupferoxyd gleichwie das noch vorhandene Schwefelkupfer müssen durch Chlornatrium zerlegt und in Kupferchlorid übergeführt werden***).

Zu Foldalen in Norwegen†) hat man lange Zeit arme kiesige Erze (grösstentheils Schwefelkies mit 1—2½ pCt. Kupfer) durch Kernrösten zu Gute gemacht, wollte aber in neuerer Zeit den nicht mehr lohnenden Betrieb einstellen, als Sinding ein Verfahren vorschlug, durch Extraction das Kupfer mit Vortheil zu gewinnen. Hiernach röstet man jetzt die Erze, laugt sie und auch die alten Halden aus und fällt das Kupfer durch Schwefelwasserstoffgas, indem man in einem Generator Wasserdampf über glühende Kohlen leitet, und die Gase dann über kupferhaltigen Schwefelkies leitet, der in einem Ofen bei schwachem Luftzutritt erhitzt wird. Dadurch entsteht Schwefelwasserstoffgas, welches in einem Fällungsapparat mit der Lauge in Berührung tritt. Das gefällte unreine Schwefelkupfer wird alsdann weiter verhüttet. Die Kiesabbrände verwittern leicht und geben beim späteren Auslaugen eine kupferhaltige Lauge.

A. Stromeyer, welcher dies Verfahren beschrieben hat,

*) S. Berggeist. 1858. Nr. 45 u. ff.

**) B.- u. H. Ztg. 1858.

***) S. das Verhalten des Kochsalzes bei der europäischen Amalgamation und der Augustinschen Extractionsmethode weiterhin beim Silber.

†) B.- u. H. Ztg. 1856. Nr. 25—27. u. 1862. S. 129.

fand, dass beim Glühen von Schwefelkies in Wasserdämpfen 78 pCt. Magnetkies zurückbleiben*), $\frac{2}{5}$ des Schwefels = 8,8 Th. frei und $\frac{3}{5}$ = 13,2 Th. in Form von Schwefelwasserstoff verflüchtigt werden. Er schlug übrigens zur Ausfällung des Kupfers auch eine Auflösung von Schwefelnatrium vor, bereitet durch Calcination von Tangasche mit Kohle.

Beim Rösten armer kiesiger Kupfererze ist immer darauf zu achten, dass der Theil des entstandenen Sulfats, welcher durch die Hitze seine Säure verloren hat, nur mittelst verdünnter Säure sich extrahiren lässt. An Stelle derselben kann man aber auch Auflösungen von Eisenoxydulsalzen (Eisenvitriol) anwenden, welche Kupferoxyd auflösen, während ein basisches Eisenoxydsalz sich niederschlägt.

In Freiberg wird, wie wir S. 287 anführten, der Concentrationsstein auf Kupfervitriol verarbeitet. Man pocht und röstet ihn vor, mahlt ihn fein und röstet ihn hierauf gut, worauf man ihn in Bleigefässen mit Kammersäure auszieht, wobei man die Flüssigkeit durch Einleiten von Wasserdampf zum Kochen bringt. Die silberreichen Rückstände lässt man sich absetzen, trocknet sie und übergiebt sie der Bleiarbeit, während die Vitriollauge zum Krystallisiren gebraucht wird.

Auch auf der Okerhütte werden unreine aber silberhaltige Schwarzkupfer granulirt und in mit Blei ausgeschlagenen Gefässen mit heisser verdünnter Schwefelsäure bei Luftzutritt aufgelöst, wobei man die Rückstände mit Bleiglätte reducirt und so ein güldisches silberreiches Werkblei erhält.

SILBER.

Es ist sehr leicht, chemisch reines Silber darzustellen. Man löst das mit anderen Metallen (gewöhnlich mit Kupfer) legirte in Salpetersäure auf, schlägt es durch Chlorwasserstoffsäure oder Kochsalz aus der verdünnten Auflösung nieder, wäscht das Chlorsilber vollständig aus, trocknet es, und schmilzt es mit Potasche oder Soda, oder, da hierbei einzelne Körner sich an den Wänden des Tiegels festschmelzen, man glüht es mit gebranntem Kalk. Noch bequemer ist es, das feuchte Chlorsilber mit Wasser und einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure zu übergiessen, durch ein

*) Der Rechnung nach geben 100 Th. FeS^2 77,78 Fe^7S^8.

blankes Eisenblech oder durch Zink zu reduciren, und das Silberpulver nach dem Auskochen mit verdünnter Salzsäure, mit kohlensaurem Alkali zu einem Regulus zu schmelzen*).

Die weisse Farbe und der starke Glanz zeichnen das Silber vor den übrigen Metallen aus. Sein spec. Gew. ist in gegossener Form = 10,5 nach G. Rose, oder = 10,468 bei 13°,2 nach Matthiessen; durch Zusammenpressen unter dem Münzstempel erhöht es sich auf 10,56, während das durch reducirende Stoffe aus seinen Auflösungen gefällte feinpulverige Metall 10,62 wiegt.

Es krystallisirt im regulären System, ist härter als Gold, weicher als Kupfer, und nächst jenem das dehnbarste Metall, da es sich zu Blättchen von $\frac{1}{100000}$ Zoll Dicke ausschlagen und zu so feinem Draht ziehen lässt, dass 400 Fuss desselben kaum einen Gran wiegen. Gleich allen geschmeidigen Metallen zeigt es auf Zerreissungsflächen eine sehnige, hakige Textur.

In der Glühhitze schmilzt es und zwar leichter als Gold und Kupfer, und vermittelst eines Brennspiegels kann es sogar, obwohl schwieriger als Gold, verflüchtigt werden.

Geschmolzenes Silber zeigt das Phänomen des Spratzens, d. h. während des Abkühlens wird ein Theil aus der erstarrenden Masse herausgetrieben, selbst in die Luft geworfen. Diese Erscheinung rührt von einer Absorption von Sauerstoffgas beim Schmelzen her, die das 22fache vom Volum des Silbers betragen kann, welches Quantum während des Abkühlens wieder entweicht. Russell und Matthiessen leiteten verschiedene Gase durch geschmolzenes Silber**) und fanden, dass nur Sauerstoff oder atmosphärische Luft ein Spratzen hervorbringt; wird aber Silber unter einer Kohlendecke geschmolzen, so spratzt es nicht, auch wenn man Sauerstoff hindurchgeleitet hat; andere pulverige Körper, wie z. B. Sand, haben diese Wirkung nicht. Wirft man auf flüssiges Silber Salpeter, so findet man nach langsamer Abkühlung, dass das Metall unter der Decke des Salzes gespratzt hatte. H. Rose***) nimmt an, dass der Sauerstoff hierbei vom Salpeter herrührte, obgleich es bemerkenswerth ist, dass das viel schwerere Silber den Sauerstoff in allen seinen Theilen aufnimmt. Russell und Matthiessen läugnen, dass das Silber unter einer Salpeterdecke spratze, wenn es zuvor nicht mit der Luft in Be-

*) Vgl. Poggend. Ann. Bd. 85. S. 462.

**) Ebendas. Bd. 115. S. 641.

***) Ebendas. Bd. 68. S. 283.

rührung gewesen sei, sie schreiben also die Erscheinung lediglich dem aus der Luft absorbirten Sauerstoff zu. Allerdings findet man nach H. Rose das Silber auch unter Salpeter zuweilen mit glatter Oberfläche, jedoch nur dann, wenn nach dem Zusatze des Salzes die Hitze verstärkt wurde, wodurch der Regulus, nachdem er gespratzt hatte, von neuem geschmolzen war. Ist Silber unter einer hinreichend starken Kochsalzdecke geschmolzen, so bewirkt auch ein Zusatz von zweifach chromsaurem Kali ein Spratzen, wodurch die Ansicht von Russell und Matthiessen zweifelhaft wird, es wäre denn, dass der Unterschied in der Wirkung des salpetersauren und des chromsauren Salzes in der viel höheren Temperatur läge, welche zur Zersetzung des letzteren erforderlich ist.

Reducirt man Chlorsilber durch Erhitzen mit kohlensaurem Alkali, so erstarrt das Silber mit glatter Oberfläche, weil die Reduction und die Sauerstoffentwicklung unterhalb des Schmelzpunkts des Silbers erfolgen. Dasselbe ist der Grund, weshalb chlorsaures Kali kein Spratzen bewirkt.

Auch das mit Gold legirte Silber zeigt die Erscheinung des Spratzens*); ein Zusatz unedler Metalle dagegen verhindert sie.

Obgleich das Silber als edles Metall sich in der Hitze nicht oxydirt (nur mittelst eines starken elektrischen Funkens scheint eine Verbrennung mit grünem Licht stattzufinden), und auch, mit Alkalien geschmolzen, kein Silberoxyd bildet, so entsteht letzteres doch beim Schmelzen mit Silikaten (Glas, Schlacken) und löst sich in denselben auf. Ebenso, wenn es mit Kupferoxyd geglüht wird, wobei dann Kupferoxydul entsteht; oder wenn es mit Arsenik und Antimon in der Glühhitze in Berührung kommt, wobei sich arseniksaures und antimonsaures Silberoxyd bilden, wie dies beim Rösten silberhaltiger Beschickungen zuweilen geschieht. Vgl. das beim Rösten in dieser Hinsicht Gesagte (S. 28).

Es löst sich am leichtesten in mässig starker Salpetersäure, in der Hitze auch in concentrirter Schwefelsäure auf; Chlorwasserstoffsäure greift es aber fast gar nicht an.

Das Aeq. des Silbers wiegt 108 und wird mit Ag bezeichnet.

Es verbindet sich mit dem Sauerstoff in 3 Verhältnissen zu Oxydul, Oxyd und Superoxyd.

Silberoxyd, aus 1 At. Silber und 1 At. Sauerstoff beste-

---

*) Nach Levol treibt aber Gold den vom Silber absorbirten Sauerstoff unter stürmischer Gasentwicklung aus. (Pogg. Ann. Bd. 87. S. 320.)

hend, $\dot{A}g$, = 93,1 Silber und 6,9 Sauerstoff, entsteht, wenn die Auflösung eines Silberoxydsalzes mit Kali oder einer alkalischen Erde gefällt, und das braune Hydrat vorsichtig erhitzt wird. Es ist olivengrün, und reducirt sich leicht beim Erhitzen. Unter den eigentlichen Metalloxyden ist es die stärkste Basis, und seine Salze, von denen viele neutral reagiren, zersetzen sich erst in stärkerer Hitze als ähnliche Salze anderer Metalloxyde. Daher giebt ein Gemenge von salpetersaurem oder von schwefelsaurem Kupfer- und Silberoxyd bei vorsichtigem Erhitzen eine Masse, aus welcher Wasser das Silbersalz unzersetzt auflöst, während Kupferoxyd zurückbleibt. Auf diesem Verhalten der Silbersalze beruht die von Ziervogel zuerst angegebene Extractionsmethode des Silbers, welche sich besser als jede andere zur Scheidung von Silber und Kupfer bewährt hat.

Chlorsilber bildet sich auf trocknem gleichwie auf nassem Wege.

a. auf trocknem Wege:

1. wenn Silber oder Schwefelsilber in gewöhnlicher Temperatur oder in der Hitze mit Chlor in Berührung kommt.

2. wenn Silber in der Glühhitze von Chlorwasserstoffgas getroffen wird.

3. wenn Silber mit gewissen Chlormetallen geglüht oder geschmolzen wird. Unter diesen kommt das Chlornatrium (Kochsalz) hier vorzugsweise in Betracht. Winkler und Plattner haben gefunden, dass feines Blattsilber, mit Kochsalz geglüht, fast vollständig in Chlorsilber verwandelt wird. Ist es weniger fein zertheilt, so ist die Chlorsilberbildung nur oberflächlich, und hört bald auf, im Fall nicht die Masse schmilzt, wo das Chlorsilber sich in dem Chlornatrium auflöst. Schmilzt man Silber in bedeckten Tiegeln unter Kochsalz, so verliert es, wie H. Rose gezeigt hat, fortwährend am Gewicht, indem sich Chlorsilber bildet. Ein 2½stündiges Schmelzen hatte schon einen Verlust von 2,7 pCt. zur Folge. Dagegen erleidet es keinen Verlust, wenn dem Kochsalz kohlensaures Alkali hinzugesetzt wird. In ähnlicher Weise bildet Kupfer, mit Kochsalz geschmolzen, Kupferchlorür; aber eine Legirung von Kupfer und Silber giebt nur dies letztere, kein Chlorsilber.

Dies sind die Wege, auf welchen sich das Chlorsilber bei der europäischen Amalgamation bildet.

b. auf nassem Wege entsteht Chlorsilber:

1. durch Fällung einer Silberauflösung mit Chlorwasserstoffsäure, Kochsalz oder überhaupt einem Chlormetall.

2. durch Einwirkung der Auflösung von Kochsalz, Salmiak oder anderen Chlormetallen auf Silber. Wenn man feinzertheiltes Silber mit einer Kochsalzauflösung behandelt, so verwandelt es sich in Chlorsilber. Hierauf beruht auch die Erscheinung, dass Silbermünzen, die lange im Seewasser gelegen hatten, sich an der Oberfläche mit Chlorsilber bedeckt fanden.

3. durch Einwirkung von Eisenchlorid, Kupferchlorid oder Quecksilberchlorid auf Silber (und Schwefelsilber, s. d.), wobei nach Einigen zuerst Silberchlorür (AgCl) entstehen soll, welches sodann in Chlorid übergeht, während sich Eisenchlorür, Kupferchlorür oder Quecksilberchlorür bilden. Die Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure oder von Kochsalz trägt viel zur schnelleren Wirkung bei.

Die unter 2. und 3. angeführten Bildungsweisen des Chlorsilbers finden bei der amerikanischen Amalgamation statt.

Das Chlorsilber bildet ein weisses Pulver, welches am Lichte violett, grau und schwarz wird, indem unter Entwicklung von Chlor Silberchlorür entsteht. In der Hitze schmilzt es ziemlich leicht zu einer braungelben Flüssigkeit, welche zu einer durchscheinenden zähen Masse erstarrt, die sich mit dem Messer schneiden lässt, daher der alte Name Hornsilber. Als solches (Silberhornerz) kommt es natürlich vor, zum Theil in Formen des regulären Systems krystallisirt. Es ist weder flüchtig, noch wird es in höherer Temperatur für sich zersetzt. Es ist in Wasser unauflöslich, löst sich aber in den Auflösungen alkalischer und alkalischerdiger Chlormetalle, z. B. Kochsalz, Salmiak, Chlorcalcium auf, und zwar besonders, wenn dieselben concentrirt sind, und das Chlorsilber nicht geschmolzen war. Es bilden sich hierbei Doppelchlorüre, welche aber durch Zusatz von Wasser zersetzt werden, wobei das Chlorsilber sich grossentheils niederschlägt. Die Auflöslichkeit des Chlorsilbers in Kochsalz ist für die Amalgamation von grosser Bedeutung. Auch die später zu erwähnende Entsilberungsmethode von Augustin beruht auf diesem Verhalten.

Auch in concentrirter Chlorwasserstoffsäure löst es sich etwas auf, und wird durch Wasser wieder abgeschieden.

Ammoniak löst Chlorsilber, besonders das nicht geschmolzene, leicht auf.

Die Zersetzung des Chlorsilbers und seine Reduktion zu Sil-

ber erfolgt theils, wie bereits angeführt wurde, beim Erhitzen mit reinen oder kohlensauren Alkalien und Erden, theils auf auf nassem Wege durch ein anderes Metall, wie Zink, Eisen, Kupfer, Quecksilber u. s. w. In diesem Fall ist die Gegenwart von Wasser unerlässlich, obwohl Zink und Eisen schon auf das trockne Chlorsilber, nur vermittelst der Feuchtigkeit der Luft, wirken.

Nach Karsten folgen auf diese beiden die übrigen Metalle mit abnehmender Kraft der Zersetzung in der Reihe: Arsenik, Blei, Kupfer, Antimon, Quecksilber, Zinn, Wismuth. Arsenik erfordert etwa 15mal, Wismuth 130mal so viel Zeit zur Zerlegung des Chlorsilbers als Zink oder Eisen. Das Produkt ist stets eine niedere Chlorverbindung (Eisenchlorür, Kupferchlorür, Quecksilberchlorür).

Ein geringer Zusatz von Chlorwasserstoffsäure befördert die Reduktion des Chlorsilbers sehr, in höherem Grade jedoch beim Quecksilber und Blei als beim Kupfer.

Bei gleichzeitiger Einwirkung zweier Metalle auf das Chlorsilber wird die Zersetzung noch mehr beschleunigt, und dann wird nur das mehr elektronegative Metall in Chlorür verwandelt, das elektropositivere bleibt unverändert, auch wenn blós dieses das Chlorsilber unmittelbar berührt. Dies ist z. B. beim Kupfer und Quecksilber der Fall, wo nur Quecksilberchlorür sich bildet. Kupferchlorid, gleich wie Eisenchlorid, wird durch Quecksilber zersetzt, indem Kupferchlorür oder Eisenchlorür und Quecksilberchlorür entstehen, von denen sich das erstere bei Luftzutritt nach und nach in ein basisches Chlorid verwandelt. Wendet man Eisen und Quecksilber an, so entsteht kein Quecksilberchlorür, sondern nur Eisenchlorür und Silberamalgam.

Die Reduktion des Chlorsilbers durch Metalle wird durch die Gegenwart alkalischer Chlorüre, z. B. des Kochsalzes, ausserordentlich beschleunigt, und zwar um so mehr, je concentrirter die Auflösung derselben ist. Dies beruht darauf, dass das Chlorsilber in letzterer auflöslich, und der flüssige Zustand für die chemische Wirkung der geeignetste ist. So wird das Chlorsilber, bei Gegenwart einer concentrirten Kochsalzauflösung, durch Quecksilber schneller zerlegt, als an und für sich durch Eisen oder Zink.

Die Zerlegung des Chlorsilbers durch Metalle ist bei der Amalgamation der Silbererze ein Gegenstand von grosser Wichtigkeit; bei der amerikanischen erfolgt sie durch Quecksilber allein, bei der europäischen durch Eisen und Quecksilber; bei je-

ner theilt sich das Quecksilber in das Chlor und das Silber, bei dieser tritt das Chlor ausschliesslich an das Eisen, das Quecksilber nur an das Silber.

Schwefelsilber, aus 1 At. Silber und 1 At. Schwefel bestehend, Ág = 87,1 Silber und 12,9 Schwefel, kommt als Silberglanz (Glaserz) in Formen des regulären Systems vor, und bildet einen Bestandtheil der wichtigsten Silbererze (Rothgültigerz, Sprödglaserz, Fahlerze etc.). Es lässt sich durch Zusammenschmelzen von Silber mit Schwefel oder durch Fällung einer Silberauflösung mittelst Schwefelwasserstoff leicht darstellen. Es hat eine schwarze Farbe, ist eine starke Basis, wird beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen nicht zersetzt, reducirt sich nach Fournet im Kohlentiegel vollständig, bei Gegenwart anderer Schwefelmetalle aber nur theilweise, wird bei vorsichtigem Erhitzen an der Luft in schwefelsaures Silberoxyd verwandelt, welches in stärkerer Hitze metallisches Silber hinterlässt, indem schweflige Säure und Sauerstoffgas fortgehen. Wasserdämpfe zerlegen Schwefelsilber und zwar leichter bei geringer Hitze, wobei es noch lange nicht schmilzt, als in der Schmelzhitze. G. Bischof, dem wir diese in geologischer Hinsicht wichtige Thatsache verdanken, erhielt hierbei das reducirte Silber in denselben baum-, moos- und drahtförmigen Gestalten, wie sie das gediegene Silber zeigt. Auch wenn Schwefelsilber nur wenig über den Siedepunkt des Schwefels erhitzt wird und dann bei Luftzutritt erkaltet, bemerkt man eine Abscheidung von Silber in feinen Fäden*). In Wasserstoffgas geglüht, wird es vollständig reducirt. Durch Eisen wird es im Schmelzen vollkommen zerlegt; ist aber Schwefelblei oder Schwefelkupfer zugegen, so bleibt ein Theil Schwefelsilber unzersetzt. Ebenso vermögen Blei oder Kupfer das Schwefelsilber nicht ganz zu zersetzen. Durch Zusammenreiben mit Quecksilber entsteht ein Silberamalgam und Schwefelquecksilber. Chlor wirkt erst in der Hitze und etwas langsam, bewirkt aber doch eine vollständige Verwandlung in Chlorsilber. Mit Kochsalz geröstet, wird es nur sehr wenig angegriffen, und es entstehen nur Spuren von Chlorsilber.

Die Wirkung der Chloride von Kupfer, Eisen und Quecksilber auf das Schwefelsilber und Schwefelantimonsilber, welche für die amerikanische Amalgamation von Wichtigkeit ist, haben

---

*) Poggend. Ann. Bd. 60. S. 289.

insbesondere Karsten*) und Boussingault**) näher untersucht.

Nach Karsten üben Kupfer- und Eisenchlorid in ihren Auflösungen bei gewöhnlicher Temperatur keine zersetzende Wirkung auf das Schwefelsilber aus. Wird ein Gemenge von Kupfervitriol oder Eisenvitriol, Kochsalz und Schwefelsilber längere Zeit im feuchten Zustande sich selbst überlassen, so bildet sich eine gewisse Menge Chlorsilber. Auch Boussingault fand, dass Kupferchloridauflösung bei gewöhnlicher Temperatur selbst nach längerer Zeit Schwefelsilber nicht verändert. Enthält die Flüssigkeit aber zugleich einen Ueberschuss an Kochsalz, so entfärbt sie sich nach wenigen Tagen, und es entsteht ein Gemenge von Chlorsilber, Schwefelkupfer und Schwefel, während in der Flüssigkeit Kupferchlorür und Chlornatrium aufgelöst bleiben. Wenn man daher statt des Kupferchlorids Kupferchlorür mit Kochsalz auf Schwefelsilber wirken lässt, so bilden sich in viel kürzerer Zeit nur Chlorsilber und Kupferbisulfuret***).

Bei der amerikanischen Amalgamation scheint das Kupferchlorid des Magistrals theils durch das gediegene Silber der Erze, theils durch das Quecksilber in Kupferchlorür verwandelt zu werden, und dies das Schwefelsilber in Chlorsilber umzusetzen.

Karsten hat gefunden, dass eine kochende und concentrirte Auflösung von Kupferchlorid das Schwefelsilber und alle übrigen Schwefelmetalle, obwohl langsam, zersetzt, wobei eine entsprechende Menge Chlormetall neben Kupferchlorür entsteht, der Schwefel sich in Substanz abzusondern scheint, aber weder eine Verbindung desselben mit Sauerstoff noch mit Wasserstoff sich bildet. Schneller als bei reinem Schwefelsilber tritt die Zersetzung bei seinen Verbindungen mit Schwefelantimon ein, wobei natürlich Antimonchlorid sich bildet.

Nach Karsten wird Schwefelquecksilber (Zinnober) beim Kochen von einer concentrirten Kupferchloridlösung vollständig aufgenommen, wobei weder Kupferchlorür noch eine Oxydationsstufe des Schwefels (auch keine Abscheidung) nachzuweisen sind. Ich habe indessen gefunden†), dass allerdings ein

---

*) Der Amalgamationsprozess. Abhandl. d. K. Akad. d. Wiss. zu Berlin v. Jahre 1828.

**) Ann. Chim. Phys. LI. 337. und Poggend. Ann. Bd. 32. S. 109.

***) Dies aus den Versuchen von Boussingault folgende Resultat widerspricht jedoch, wie schon L. Gmelin bemerkte, der Theorie, wonach Kupfersulfuret entstehen muss.

†) Poggend. Ann. Bd. 61. S. 401.

Theil Schwefel sich abscheidet, Kupferchlorür sich bildet, und bei grösseren Mengen Schwefelquecksilber sich ein orangerothes Pulver niederschlägt, welches ein Gemenge von unterschwefligsaurem Kupferoxydul-Quecksilberoxydul mit Schwefelquecksilberchlorid (und freiem Schwefel) ist. Die Entstehung jener unterschwefligsauren Salze neben Kupferchlorür und Chlorwasserstoffsäure erfolgt durch die gegenseitige Wirkung von Schwefelquecksilber oder Schwefelkupfer ($\acute{C}u$) auf Kupferchlorid.

Silbererze.

Die vorzüglichsten und für die Gewinnung des Silbers wichtigsten Erze sind:

1. Gediegen Silber, oft goldhaltig.

2. Silberhornerz, Chlorsilber, $AgCl$, = 75,26 pCt. Silber.

3. Silberglanz (Glaserz), Schwefelsilber, $\acute{A}g$, = 87,1 pCt. Silber.

4. Miargyrit, einfach Schwefelantimonsilber, $\acute{A}g\overset{'''}{S}b$, = 35,95 pCt. Silber.

5. Rothgültigerz, und zwar a. dunkles R., Drittel-Schwefelantimonsilber, $\acute{A}g^3\overset{'''}{S}b$, = 59,95 pCt., und b. lichtes R., Drittel-Schwefelarseniksilber, $\acute{A}g^3\overset{'''}{A}s$, = 65,4 pCt. Silber. Besonders das erstere ist an vielen Orten das vorherrschende Silbererz.

6. Sprödglaserz, Sechstel-Schwefelantimonsilber, $\acute{A}g^6\overset{'''}{S}b$; Silbergehalt = 71 pCt. Scheint zum Theil auch Schwefelarsenik zu enthalten.

7. Polybasit, Neuntel-Schwefelantimon- (und Arsenik-) Silber (und Kupfer), $(\acute{A}g, \acute{C}u)^9(\overset{'''}{S}b, \overset{'''}{A}s)$, 64—72 pCt. Silber enthaltend.

Fahlerz (vgl. Kupfererze). Die silberhaltigen Varietäten haben einen sehr verschiedenen Silbergehalt. Das Maximum (31,3 pCt.) fand sich bisher in dem Antimon-Fahlerz von Habacht-Fundgrube bei Freiberg.

Ausserdem kommen seltener vor:

Amalgam, Antimonsilber, Arseniksilber (ausserdem Antimon und Eisen nebst etwas Schwefel enthaltend), Tellursilber, Selensilber, Eukairit, Silberkupferglanz, Schilfglaserz, Weissgültigerz, Aftonit, Bromsilber, Embolith, Jodsilber u. s. w.

Eine grosse Menge Silber wird aber gar nicht aus eigentlichen Silbererzen, sondern aus silberhaltigem Bleiglanz gewonnen.

Die Silbererze kommen fast ausschliesslich auf Gängen im Gneis, Glimmerschiefer, Grauwacke und Thonschiefer vor, begleitet von Blei- und Kupfererzen, Blende, Schwefelkies, Spatheisenstein, erdigen Carbonaten, Schwerspath, Quarz etc.

Veränderung aufbereiteter Silbererze beim Liegen an der Luft.

Plattner hat *) eine Reihe interessanter Versuche angestellt, wozu die Erfahrung Anlass gab, dass silberreiche arsenik-, nickel- und kobalthaltige Erze, im trocken aufbereiteten Zustande längere Zeit an der Luft aufbewahrt, eine Veränderung erleiden, indem zuerst eine Wärmeentwickelung im Innern, ein Zusammenbacken und dann eine Gewichtszunahme erfolgt, die den Silbergehalt vermindern muss.

Bei einer Speisskobalt und lichtes Rothgültigerz enthaltenden Probe von 18 Pfd. 19 Loth stieg die Temperatur von 82° R. innerhalb einer Stunde auf 47°,8, war aber nach 6 Tagen (im Januar) auf 0° gefallen, während die Lufttemperatur des Raumes in dieser ganzen Zeit ziemlich constant = 0° war. Nach 17 Tagen betrug die Gewichtszunahme 11½ Loth.

Bei einer kleineren aber sorgfältig und sehr fein gepulverten Quantität, deren Silbergehalt 103 Loth im Centner betrug, zeigte sich dieser nach 8 Wochen nur 98½ Loth; nach einem Jahre in der oberen Hälfte 93¼ Loth, in der unteren 98½ Loth. Nach 10 Jahren war das Erz in eine harte klingende Masse verwandelt und hatte 9,72 pCt. am Gewicht zugenommen. Der Silbergehalt des oberen Theils war nur 92 Loth, der des unteren 94 Loth, im Durchschnitt also 93 Loth, was der Gewichtszunahme entspricht.

Durch Wasser liessen sich 8 pCt. eines hellgrünlichgelben Salzes ausziehen, welches aus arseniger Säure, schwefelsaurem Nickel- und Kobaltoxyd und geringen Mengen Eisenvitriol und Gips bestand. In dem Unlöslichen möchten arseniksaure und basisch schwefelsaure Verbindungen enthalten sein.

Metallurgische Behandlung der Silbererze.

Kaum irgendwo kommen Silbererze ohne Begleitung von Blei- und Kupfererzen vor. Beim Blei wurde angeführt, auf welche Art man aus silberhaltigen Bleierzen zuletzt eine Legirung

*) Jahrb. f. den sächs. Berg- und Hüttenmann auf 1843.

von Silber und Blei, Werkblei oder Werke genannt, erhält, und wie man arme Erze mit Kiesen verschmilzt, in einem Rohstein das Silber sammelt, und es aus diesem durch bleihaltige Produkte in gleicher Verbindung abscheidet. Alle in den verschiedenen Gegenden üblichen Schmelzprozesse silberhaltiger Bleierze liefern zuletzt Werkblei, welches durch die Treibarbeit oder das Abtreiben im Treibheerde zerlegt wird, wobei man das Silber metallisch, das Blei als Oxyd (Bleiglätte) gewinnt.

An manchen Orten ist die Verhüttung eigentlicher Silbererze, des gediegenen Silbers oder der Schwefelverbindungen die Hauptsache. Auch dann bedient man sich des metallischen Bleis, um das Silber zu concentriren, indem man gewöhnlich einen silberhaltigen Rohstein darstellt, welcher geschmolzen im Vortiegel oder in einem besonderen Heerde mit flüssigem metallischen Blei anhaltend durchgerührt wird (die sogenannte Eintränkarbeit), wobei das Blei das Schwefelsilber des Steins grossentheils zersetzt. Aber nur durch wiederholtes Eintränken des Steins gelingt es, ihn genügend zu entsilbern. In anderen Fällen, wo reiche Silbererze neben den gewöhnlichen Arbeiten nur in beschränktem Maasse zur Verhüttung kommen, trägt man dieselben in das ärmere Werkblei des Treibheerdes ein, wenn der Abstrich entfernt worden ist.

Silberhaltige Kupfererze liefern beim Verschmelzen silberhaltigen Kupferstein und silberhaltiges Schwarzkupfer. Die Scheidung des Silbers vom Kupfer nimmt man entweder mit jenem vor, und bewirkt sie durch Amalgamation oder durch die neueren Extraktionsmethoden; oder mit dem Schwarzkupfer, welches entweder durch Amalgamation oder durch einen besonderen Prozess, die Saigerung, entsilbert wird.

Nur diejenigen Silbererze, welche höchst wenig Kupfer oder Blei enthalten, werden direkt der Amalgamation unterworfen, die in zwei durch theoretische und praktische Unterschiede bedingte Methoden, die europäische und amerikanische, zerfällt.

Die Treibarbeit, die Saigerung, die Amalgamation und die Extraktion sind also die eigenthümlichen Scheidungsmethoden für das Silber.

Ehe wir indessen zu diesen Prozessen uns wenden, möge noch ein Beispiel der Silbergewinnung angeführt werden, dem die Verhüttung eigentlicher Silbererze zum Grunde liegt.

Silbergewinnung zu Kongsberg.

Das reichste Silberbergwerk im nördlichen Europa, das einzige zugleich in Norwegen, berühmt durch die Schönheit des krystallisirten gediegenen Silbers, ist in jeder Beziehung von grossem Interesse. Hausmann hat die geognostischen Verhältnisse der Erzlagerstätte zuerst beschrieben*).

Die Gebirgsmasse ist hauptsächlich Glimmerschiefer, dessen Schichten von S. nach N. streichen und gewöhnlich unter 70—80° nach O. einfallen. Er enthält mächtige Bänke, welche man Fallbänder nennt, bestehend aus dem Gestein und imprägnirt mit fein eingesprengten metallischen Mineralien, namentlich Schwefelmetallen, besonders Schwefelkies, dann Kupferkies, Zinkblende, seltener Blei- und Kobaltglanz. Auch ein Silbergehalt ist häufig in diesen Erzen nachweisbar.

Die Schichten des Glimmerschiefers und die Fallbänder werden von zahllosen Gängen durchsetzt, welche fast sämmtlich unter sich parallel von O. nach W. streichen, jene mithin im Allgemeinen rechtwinklig schneiden, oft steil einfallen oder auf dem Kopfe stehen, und bei sehr ungleicher Mächtigkeit doch im Allgemeinen schmal sind. Ein Theil dieser Gänge führt edle Geschicke, und zwar im umgekehrten Verhältniss ihrer Mächtigkeit, so dass die silberreichsten höchstens 1″ mächtig sind. Sie sind nur innerhalb der Fallbänder edel (oder wenigstens am edelsten), wiewohl auch innerhalb dieser Grenzen ihre Erzführung sehr regellos ist.

Die vorzüglichsten Erze sind gediegen Silber und Silberglanz, und namentlich von ersterem sind mehrfach enorme Anbrüche vorgekommen. So z. B. auf Segen Gottes 1628 eine Masse von 67½ ℔, 1630 eine von 204½ ℔; auf Neue Hoffnung (Nye Forhaabning) 1668 ein Klumpen von 560 ℔; auf Nye Juels 1695 ein solcher von 118 ℔ 9 Loth; auf Gottes Hülfe in der Noth 1769 ein Stück von 500 ℔, und selbst in neuerer Zeit fehlt es nicht an glänzenden Belegen für den Silberreichthum Kongsbergs, wovon wir nur erwähnen, dass man 1830 auf einem Querschlage zwischen der Armen- und Königsgrube durch einen einzigen Schuss 2050 Mark gediegen Silber gewann. Jetzt ist der Betrieb so geregelt, dass der jährliche Ertrag 100,000 Species-Thaler ausmacht.

Die übrigen Erze, wie Hornsilber, Rothgültig, Bleiglanz,

---

*) Kongsberg existirt seit 1623. Seine Geschichte s. in P. Blom, das Königreich Norwegen. Leipzig 1843.

Blende, Kupfer-, Schwefel- und Magnetkies, sind nicht von Belang. Die Gangarten sind Kalk- und Schwerspath, seltener Quarz, Flussspath und Silikate.

Die geförderten Erze theilt man in Mittelerze, die edelsten Geschicke, aus gediegen Silber und Silberglanz bestehend, welche in Kalkspath eingewachsen sind; Scheideerze mit einem mittleren Silbergehalt von 2 Mark im Centner, und Malm, die ärmeren Erze. Alle werden einer getrennten Aufbereitung unterworfen. Sehr reiche Schliche werden dem übrigen Silber erst beim Feinbrennen zugesetzt, alle übrigen aber durch Schmelzarbeiten zu Gute gemacht.

Roharbeit. Die armen ($\frac{3}{4}$—3 Loth Silber haltenden) Schliche beschickt man mit Schwefelkies und Schlacken, und verschmilzt sie über einem Sumpfofen auf Rohstein, der wesentlich aus Schwefeleisen besteht, 8—10 Loth Silber enthält, und Rohschlacken mit $\frac{1}{10}$ Loth Silber.

Der Rohstein wird in Stadeln (4—8mal) geröstet, mit reichen Schlichen verschmolzen und im Stichheerd in armes Werkblei eingetränkt, welches, nachdem es wiederholt für diesen Zweck gedient hat, 20—30 Ctr. Silber aufnimmt und abgetrieben wird. Der Stein (Bleistein) hält noch 1 Mk. 12 Lth. (nach anderen Angaben 3—4 Mk.) Silber. Die Schlacke fliesst sehr hitzig (daher Tyndslag) und dient bei der Roharbeit.

Den Bleistein schmilzt man mit bleiischen Produkten und Schlacken, wiederholt dies, und tränkt den so veränderten Stein in Werkblei ein; dann röstet man ihn, behandelt ihn von Neuem in gleicher Art, und erhält so Kupferstein, der noch 3—4 Mk. Silber führt, und mit bleiischen Zuschlägen mehrfach durchgeschmolzen wird. Durch wiederholtes Einträanken in Kaufblei lässt er sich bis zu $\frac{1}{2}$ Lth. entsilbern, worauf er auf Schwarzkupfer verhüttet wird.

S. B.- u. H. Ztg. 1855. No. 12—14. 1856. No. 20. — Plattner's Hüttenkunde. Bd. 2. S. 236.

Die Treibarbeit.

Unter dem Abtreiben des Silbers versteht man das Schmelzen des silberhaltigen Bleis auf dem Heerd eines Gebläse-Flammofens, wobei der Sauerstoff der Luft das Blei in Bleioxyd oder Bleiglätte verwandelt, welche theils vom Heerde abfliesst, theils in ihn eindringt, während zuletzt das Silber allein übrig bleibt. Der reducirende Schmelzprozess, wodurch man alsdann die Glätte

wieder in metallisches Blei verwandelt, heisst das Frischen der Glätte.

Der zum Abtreiben dienende Flammofen heisst der Treibheerd, nach seinem Hauptheil, einem gewöhnlichen kreisrunden, flach vertieften Heerde. Sehr wichtig ist das Material des Heerdes, welches der Oxydation des Bleis nicht hinderlich sein, d. h. keine Kohle enthalten darf, und denjenigen Grad von Porosität besitzen muss, um das Einsaugen eines Theils Bleiglätte zu gestatten. Lange Zeit schlug man den Heerd aus ausgelaugter Holzasche, mit oder ohne Zusatz von etwas gelöschtem Kalk, bis man später mit grösserem Vortheil Kalkmergel anwandte. Er ist mit einer gewöhnlich beweglichen Haube (Treibehut) bedeckt. In seiner Umfassung befinden sich zwei Formlöcher, in denen die Formen (Kannen) liegen, das Schürloch, das Flammenloch und das Glättloch. Das letztere, dem Gebläse gegenüber angebracht, dient zur Entfernung der Glätte, welche aus demselben über die Ofenbrust herabfliesst. Auf dem Rost des Feuerraums brennt man gewöhnlich Holz, dessen Flamme durch das Flammenloch in den Heerd gelangt.

Die Quantität Werkblei, welche zu einem Treiben kommt, ist nicht überall gleich, 60—100 Ctr. gewöhnlich. Häufig setzt man anfangs nur einen Theil der Werke auf den Heerd, und trägt die übrigen nach, sobald durch das Abfliessen der Glätte Platz entsteht. Wenn die Metalle flüssig geworden sind, so bildet sich eine teigige schwer schmelzbare Masse auf der Oberfläche, der Abzug, welcher aus Bleioxyd, Schwefel-, Arsenik- oder Antimonverbindungen und Mergeltheilen besteht, und durch das Glättloch herausgezogen wird, während man gleichzeitig das Feuer verstärkt hat. Etwas später folgt eine zweite Abscheidung von zink-, antimon-, arsenik- und eisenhaltigem Bleioxyd, der Abstrich, die erste und unreinste Glätte; man schneidet nun den Heerdrand an dem Glättloche etwas ein (das Oeffnen der Glättgasse), und lässt den Abstrich mit Hülfe eines Hakens durch letzteres abfliessen. Alsdann folgt die Bildung der eigentlichen Glätte, die sich 20—22 Stunden fortsetzt.

Da, wo arme Werke abgetrieben werden, vollendet man das Treiben nicht, sondern concentrirt jene nur (Armtreiben), und nimmt die so angereicherten Werke zu einem gemeinschaftlichen Treiben (Reichtreiben) bis zum Blicken.

Um möglichst wenig Silber zu verlieren, ist es nothwendig, durch richtige Leitung des Feuers das Treiben weder in zu starker

noch zu schwacher Hitze vor sich gehen zu lassen. Denn wenn man stark feuert, das Gebläse lebhaft wirken und die Glätte immer rasch abfliessen lässt, so dass die treibende Metallfläche entblösst wird, so verflüchtigt sich viel Blei, und es scheint sich Silberoxyd zu bilden, welches sich mit Bleioxyd vereinigt. Da es aber durch metallisches Blei reducirt werden muss, so wird die Glätte um so silberärmer sein, je länger sie mit dem flüssigen Metall im Heerde in Berührung stand. Wenn umgekehrt durch zu geringe Hitze das Treiben verzögert wird, die Glätte sehr langsam abfliesst, so wird sehr viel von ihr von der Heerdmasse aufgenommen; es entsteht sehr viel Heerd (so heisst die mit Glätte durchdrungene Mergelmasse), und da dieser Antheil Bleioxyd nicht mehr mit dem Metall in Berührung kommt, so ist er stets reicher an Silber als der abfliessende. Während nun in Folge des abnehmenden Bleigehalts in der treibenden Legirung gegen das Ende der Operation die Hitze stärker sein muss, so fallen auch Glätte und Heerd nothwendigerweise immer silberreicher aus. Man pflegt daher beim Abtreiben reicher Werke die später fallende Glätte wieder für sich zu einem ärmeren Werkblei zu reduciren, und nennt sie Vorschläge oder Scheidenglätte.

Die Beendigung des Treibens giebt sich durch das Blicken des Silbers zu erkennen, ein wiederholtes Ueberlaufen mit Farben, bedingt durch die Bildung der letzten Portionen Bleioxyd, worauf die Bewegung aufhört, und das Silber mit seiner eigenthümlichen hellen Farbe und mit seinem starken Glanz erscheint. Dann wird das Gebläse abgeschützt, das Feuer ausgelöscht, und heisses Wasser auf das Blicksilber gegossen. Das letztere ist nun noch kein reines Silber, sondern im Durchschnitt 15löthig, und obwohl man seinen Feingehalt durch eine nur geringe Verlängerung der Arbeit sehr erhöhen könnte, so fürchtet man doch die dabei möglichen Silberverluste. Es muss deshalb feingebrannt werden.

Nach Winkler enthält der Heerd bei der Treibarbeit auf den Freiberger Hütten $1\frac{1}{4}$ Lth. Silber im Ctr., so wie 58—65 pCt. metallisches Blei. Der Abstrich zeigt einen Gehalt von 70—80 pCt. Blei und $\frac{1}{8}$—$\frac{1}{4}$ Lth. Silber. Die Glätte scheint das Silber theils als Silberoxyd, theils in Folge eingehüllter Werkbleitheilchen zu enthalten; dieser Gehalt beträgt $\frac{1}{16}$—$\frac{1}{8}$ Lth. Der gesammte Silberverlust beim Treiben wird zu $\frac{1}{2}$—$\frac{3}{4}$ pCt. des auf den Heerd gebrachten Silbers veranschlagt, der Bleiverlust aber zu etwa 8 pCt., der grösstentheils durch Verflüchtigung entsteht, und bei den früheren Aschenheerden noch viel grösser war.

In Freiberg liefern 100 Ctr. Werke im Durchschnitt folgende Mengen der einzelnen Produkte:

130—180	Mark	Blicksilber.
2	Ctr.	Abzug.
5½	„	Abstrich.
21½	„	Heerd.
18	„	Scheideglätte.
66	„	sonstige Glätte.

Zusammensetzung der Glätte. Schon früher (S. 219) wurden die Stoffe angeführt, welche das Bleioxyd in der Glätte begleiten. Wir theilen deshalb hier nur noch die Analyse einer ungewöhnlich wismuthreichen Glätte nach Ulrich*) mit, welche beim Abtreiben von Saigerwerken sich zuletzt gebildet hatte:

Bleioxyd	58,12
Wismuthoxyd	35,25
Silberoxyd	0,70
Kupferoxyd	0,28
Kieselsäure	3,75
	98,10

Zusammensetzung des Abzugs und Abstrichs. Der erstere bildet sich nur bei sehr unreinen Werken, erscheint teigig, selbst körnig, dunkelgefärbt, und geht allmälig in den letzteren über, der seinerseits wiederum in Glätte übergeht, oder mit anderen Worten, beide sind die in der ersten Periode des Treibens sich bildende Glätte, welche das Maximum der Oxyde fremder Metalle enthält. Auch der Abstrich ist gewöhnlich eine schaumige Masse, deren Farbe anfangs schwarz ist, im Verlauf der Bildung aber immer heller, braun bis gelblich wird.

Die Hauptbestandtheile dieser Massen sind die Oxyde von Blei und Antimon (Arsenik), ausserdem enthalten sie Eisen, Kupfer, Silber, Zink und Heerdbestandtheile (Kieselsäure, Thonerde, Kalk); ihre dunkle Farbe verdanken sie einem Gehalt an Schwefelmetallen, und ihre strengflüssige Natur ist die Ursache, dass sie oft viel metallisches Blei einschliessen. Ihre Analyse ist sehr schwierig; Berthier**), Fournet***) und Rivot haben sich mit derselben beschäftigt.

---

*) B.- u. H. Ztg. 1854. No. 14.

**) Ann. d. Min. I. Sér. VIII.

***) Erdmann's J. f. techn. u. ök. Chem. Bd. 1.

Abzug.

	Pontgibaud. Rivot.		Poullaouen. Berthier.
Blei	23,0		32,4
Bleioxyd	53,1		35,1
Zinkoxyd	4,6		5,0
Kupferoxyd	1,1		4,6
Eisenoxyd	5,4		5,4
Antimonige S.	0,5		4,8
Arseniksäure	3,0		—
Kohle	5,6	Schwefel	6,8
	96,8	Heerd	7,3
			101,4

Abstrich.

Analysen von Fournet.

	Poullaouen. Erster.	Poullaouen. Letzter.	Katzenthal. Erster.	Katzenthal. Letzter.
Bleioxyd	63,6	84,4	67,6	88,8
Zinkoxyd	7,0	5,2	0,2	—
Kupferoxyd	—	0,8	0,4	—
Eisenoxyd	—	—	4,4	—
Antimonsäure	28,6	9,0	—	—
Arseniksäure	—	—	19,7	6,2
Schwefel	—	—	0,3	—
Heerd	1,6	—	7,6	5,0
	100,8	99,4	100,2	100.

	Holzappel.	Freiberg.	Villefort.	Pontgibaud. a.	Pontgibaud. b.*)
Bleioxyd	68,0	95,5	82,0	89,2	89,5
Zinkoxyd	—	1,1	—	—	1,5
Kupferoxyd	Spuren	0,5	—	—	0,2
Eisenoxyd	4,0	0,3	—	0,6	2,6
Antimonsäure	14,0	—	17,6	—	—
Arseniksäure	—	2,3	—	5,8	0,7
Schwefel	—	—	0,4	—	—
Heerd	14,0	—	—	4,4	—
	100.	99,7	100.	100.	94,5

In einem braunen blasigen Abstrich von Clausthaler Hütte (aus Werken vom Schlichschmelzen, dessen spec. Gew. = 6,86 ist) fand ich:

*) Nach Rivot.

Bleioxyd	68,21
Kupferoxyd	0,41
Eisenoxyd	2,05
Antimonsäure	18,51
Heerd	9,00

Proben von Siegener Abstrich, in meinem Laborat. untersucht, gaben:

	a.	b.
Blei	53,63	49,31
Antimon	38,25	44,23
Eisen	0,15	0,05
Heerd	1,76	0,24
Sauerstoff	4,95	5,50
	98,74	99,33

Der Sauerstoff wurde durch Erhitzen des Abstrichs in Wasserstoff erhalten. Seine Menge reicht bei weitem nicht hin, um alles Blei und Antimon zu oxydiren, denn

53,63 Blei	= 4,14 S.	49,31	= 3,81 S.
38,25 Antimon	= 12,71 „	44,23	= 8,84 „
	16,85		12,65

Es bedarf dieser Gegenstand noch weiterer Untersuchungen.

Das Glättfrischen. Die reinere Bleiglätte sowohl, insoweit sie nicht als solche verkauft wird, als auch der Abstrich werden zu Blei reducirt (gefrischt), wobei man oft Schlackenzusätze giebt. Es geschieht dies in Schacht- oder Flammöfen.

Am Oberharz (Clausthal, Lautenthal) hat man die früheren Krummöfen mit Hohöfen (Sumpföfen) von 18—19' Höhe vertauscht, deren Kernschacht zu unterst aus Koakssteinen besteht. Man frischt die Glätte mit Holzkohlen und schlägt Schlacken der eigenen Arbeit zu, schäumt das abgestochene Blei ab, giesst es in eiserne Formen (Pfannen), und entfernt, bevor es erstarrt ist, die auf der Oberfläche sich bildende Haut. Je nach der Reinheit der Glätte ist auch die des so erhaltenen Frischbleis verschieden, von dem S. 216 Analysen angeführt wurden. Die Frischschlacke ist braun oder schwarz, glasig, und enthält 10—36 Pfund Blei im Ctr.

In Freiberg frischt man die Glätte ohne alle Zusätze mit Koaks in Schachtöfen von 8' Höhe, raffinirt und pattinsonirt das Frischblei theilweise, und verarbeitet die sehr saigeren Schlacken mit Zuschlag von Schwefelkies auf Stein und Schlackenblei, welches jenen Arbeiten gleichfalls unterliegt.

In England dient ein Flammofen zum Frischen der Glätte.

Aus dem Abstrich erhält man durch Reduction ein antimon- oder arsenikhaltiges Blei, Hartblei genannt, dessen Natur S. 217 angegeben wurde. Oft wird er zuvörderst auf einem Heerd, dessen Sohle aus Kohlengestübe besteht, einer reducirenden Saigerung unterworfen (weil er Werkblei enthält), wobei er eine gewisse Menge Werkblei liefert, welches zum Abtreiben kommt. Der nicht reducirte schaumige Theil unterliegt dem Abstrichfrischen, wobei man ihn mit Schlacken beschickt.

Das Raffiniren des Bleis bezweckt die Entfernung der fremden Metalle, welche die Weichheit und Dehnbarkeit des Metalls beeinträchtigen. Es wird auf verschiedene Art ausgeführt; so z. B. durch Saigern, wobei das reinere Metall abfliesst und Dörner zurückbleiben, oder durch eine Art Polen des flüssigen Metalls mit frischem Holz und Entfernung der auf der Oberfläche sich bildenden Oxyde. Häufig aber raffinirt man das Blei durch Umschmelzen in Flammöfen. Schmilzt das unreine Blei möglichst langsam und gelinde ein, so bleibt der grösste Theil des Kupfers in dem halbgeschmolzenen Rückstande, und wenn nach Entfernung dieser Schlicker das geschmolzene Blei längere Zeit der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs (der Gebläseluft) ausgesetzt ist, so gehen auch Antimon und Arsenik nebst Zink und Eisen freilich neben einem Theil Blei in den Abstrich über, welcher das Metall überzieht. In Freiberg bedient man sich Flammöfen, deren Heerd aus feuerfestem Thon oder Gusseisen besteht, und die mit einem Gebläse versehen sind, und verfährt in der eben erwähnten Art. Als Kennzeichen der Reinheit dienen die Dehnbarkeit und auch das spec. Gewicht des Bleis.

Das Pattinsoniren.

Die Kosten und Metallverluste sind beim Abtreiben silberarmer Werke so bedeutend, dass man die Scheidung des Silbers aus ihnen bisher unterlassen musste. Erst durch ein von Pattinson im Jahre 1833 entdecktes ebenso eigenthümliches wie interessantes Verfahren ist es gelungen, silberarmes Blei so zu concentriren, dass es mit Vortheil abgetrieben werden kann. Es ist seitdem unter dem Namen des Pattinsonirens an vielen Orten eingeführt worden*).

*) Es wurde zuerst durch Le Play's Beschreibung bekannt. Ann. d. Mines III. Sér. X. u. J. f. pr. Chem. Bd. 10. S. 321.

Schmilzt man silberhaltiges Blei, und lässt die flüssige Masse langsam abkühlen, so bilden sich in ihr kleine Krystalle, Oktaeder, an ihren Ecken verwachsen, meist sehr unsymmetrisch ausgebildet, und zu gestrickten oder büschelförmigen Massen vereinigt. Diese Krystalle sind ärmer an Silber als die ursprüngliche Legirung, mithin ist der flüssig bleibende Theil des Ganzen um so reicher an Silber. Schmilzt man die Krystalle, und verfährt auf gleiche Art, so bilden sich deren von Neuem, in welchen abermals das Verhältniss des Silbers zum Blei verringert ist.

Da Silber und Blei als isomorphe Metalle in jedem Verhältniss zusammen krystallisiren, so sind auch die aus einer und derselben flüssigen Masse successiv sich ausscheidenden Krystalle von ungleichem Gehalt; die ersten Anschüsse sind die silberärmsten, die späteren werden immer silberreicher. Die Erfahrung hat zu entscheiden, wie weit man das Krystallisiren fortsetzen soll, damit einerseits die Zahl der Manipulationen nicht zu gross, andererseits die Concentration des Silbers genügend sei, oder mit anderen Worten, welches der beste Weg sei, möglichst wenig und reiches Reichblei und möglichst viel und armes Armblei zu erlangen. An manchen Orten hat man sich für die Drittel-, an anderen für die Achtel-Methode entschieden. Bei jener lässt man $\frac{1}{3}$, bei dieser $\frac{1}{8}$ des Volums der ganzen Masse krystallisiren. Die erstere verlangt eine grössere Zahl von Arbeiten und von Kesseln und ist bei silberreicherem Blei zu empfehlen; die Achtel-Methode hingegen eignet sich besser für sehr armes Blei. Wie man aber auch verfahren möge, ist es nothwendig, mit grossen Massen zu arbeiten, damit der Zeitraum des Abkühlens möglichst gross sei.

Da das Blei schon bei 330°, das Silber aber erst bei etwa 1000° schmilzt, so sollte man erwarten, dass der Schmelz- und Erstarrungspunkt des silberarmen Bleis niedriger wäre als der des silberreicheren. Und doch verhält es sich umgekehrt. Wir erinnern hierbei zuvörderst daran, dass der Schmelzpunkt von Legirungen bis zu einem gewissen Grade unabhängig ist von dem der sie zusammensetzenden Metalle, dass insbesondere die leichtflüssigen einen Schmelzpunkt haben, der niedriger ist als der jedes einzelnen Bestandtheils (S. 21).

Neuerlich hat Reich Mittheilungen gemacht über die Grenze, bis zu welcher sich die Anreicherung des Silbers im Blei beim

Pattinsoniren treiben lässt*). Hiernach scheinen 2¼ pCt. Silber im Blei das Maximum zu sein. Blei, welches sich im Silbergehalt dieser Grenze nähert, krystallisirt schwerer und später, und zwar erst dann, wenn die ganze Masse dem Erstarren nahe ist.

Zum Einschmelzen dienen gusseiserne Kessel, die bis 200 Ctr. Blei fassen, und mit Torf oder Steinkohlen erhitzt werden. Nachdem die Masse flüssig geworden, entfernt man das Feuer, und kühlt das Blei durch Besprengen mit Wasser vorsichtig etwas ab. Sobald sich feste Theile abzuscheiden beginnen, fängt auch das Ausschöpfen derselben mittelst einer durchlöcherten Kelle an, welches man bis auf $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{8}$ des Kesselinhalts fortsetzt. Die ausgeschöpften Krystalle wirft man in den nächsten Kessel rechts, den flüssigen Rückstand aber füllt man in den nächsten Kessel links. In beiden wird die Operation wiederholt, und zwar so oft, bis man zuletzt ein möglichst silberarmes verkäufliches Blei (Armblei) und ein möglichst reiches (Reichblei) erhalten hat, welches letztere alsdann abgetrieben wird.

Indem wir die Details der Arbeit übergehen und auf die metallurgischen Werke und die unten angeführten Abhandlungen verweisen, führen wir an, dass man in England Blei mit ½ Lth. Silber im Centner = 0,0001666 pCt. angeblich bis auf einen Gehalt von 0,00001 pCt. entsilbert, d. h. den Silbergehalt auf $\frac{1}{16}$—$\frac{1}{17}$ seines ursprünglichen Betrages reducirt.

Enthält das Blei, wie häufig, Kupfer, so hindert dies das Krystallisiren, weshalb man es vorher raffinirt oder nach dem Einschmelzen polt und die Schlicker abzieht**).

Das Pattinsoniren ist ein wichtiger Fortschritt in der Gewinnung des Bleis und Silbers; es macht einen grossen Theil des letzteren nutzbar, der früher im Blei verloren ging, und liefert ein verhältnissmässig reines Blei in den Handel.

Le Play: Beschreibung des Abtreibens durch Krystallisiren u. s. w. S. oben.
Phillips: Beschreibung des Verfahrens in England. B.- und H. Ztg. 1859. Nr. 47. Ferner 1862. S. 297.
Ueber das Verhalten des Kupfers beim Pattinsoniren; Erfahrungen auf Clausthaler Hütte: B.- u. H. Ztg. 1859. Nr. 8. Ferner Baker: Dingl. J. Bd. 142. S. 281. Reich: Journ. f. pr. Chem. Bd. 62. S. 335. Streng: B.- u. H. Ztg. 1859.
Otero: Ueber den Pattinson'schen Prozess. B.- u. H. Ztg. 1860. Nr. 14.
Heeren über die Theorie des Prozesses: Mitth. des Hannöv. Gew.-Vereins. 1862. Heft 1. u. 2.

*) Jahrb. f. d. sächs. B.- u. Hüttenmann. 1862. S. 185.

**) S. weiterhin das beim Saigerprozess Gesagte.

Die Entsilberung des Bleis durch Zink.

Während Pattinson's Prozess nur eine vorgängige Concentration des Silbers im Werkblei für das nachfolgende Abtreiben bezweckt, haben wir es hier mit einer Scheidung beider Metalle zu thun, welche an die Stelle des Abtreibens selbst treten soll. Ihr Prinzip ist von Karsten entdeckt, ihre Anwendung im Grossen von Parkes versucht worden.

Karsten hatte durch Versuche im Kleinen schon im J. 1842 gefunden, dass beim Zusammenschmelzen von Werkblei (mit 1¾ bis 2 Loth Silber im Centner) mit Zink das Silber fast vollständig in das Zink überging, unter welchem sich das Blei ansammelte. Er hatte sich ferner überzeugt, dass Blei und Zink nach dem Zusammenschmelzen und ruhigen Abkühlen sich in ein oberes bleiarmes Zink und ein unteres zinkarmes Blei trennen, und dass die Trennung um so schärfer ausfalle, je stärker und anhaltender die Hitze sei, während bei raschem Arbeiten die Grenze beider undeutlich werde. Wir haben schon beim Zink dieser Versuche gedacht (S. 208), die durch spätere von Richter, Lange und Matthiessen*) bestätigt worden sind. Danach ist das Maximum des

Bleis im Zink		Zinks im Blei	
1,22 pCt.	M.	1,62 pCt.	M.
2,5 „	K.	1,5 „	R.
2,0 „	L.	1,0 „	L.

Im Jahre 1851, also neun Jahre später, nahm Parkes in England ein Patent, um auf diesem Wege das Blei im Grossen zu entsilbern, was Karsten Anlass gab, seine Versuche im grössern Maasstabe auf der Friedrichshütte bei Tarnowitz durch Lange wiederholen zu lassen. Der Letztere bestätigte hierbei die fast vollständige Entsilberung des Bleis, welches ursprünglich 1¾löthig war, und fand, dass dieser Effekt durch 5⅓ pCt. Zink (vom Gewicht des Bleis) erreicht werde. In der Zinksäule war der oberste Theil, welcher 2 pCt. Blei enthielt, zugleich der silberreichste; in der Bleisäule war der Zinkgehalt überall derselbe (¾—1 pCt.), selbst wenn man die Menge des Zinks vermehrte und die Temperatur änderte.

Eine praktische Schwierigkeit machte die Bildung einer schaumigen Masse von Zink- und Bleioxyd, gemengt mit Zinkkörnern,

*) J. f. pr. Chem. Bd. 84. S. 323.

welche die Trennung der beiden Legirungen ungemein erschwerte. Durch zweckmässige Wahl der Gefässe liess sich dieser Uebelstand später vermindern, und es gelang, in dem Zink 25 pCt. Silber anzusammeln, während die von ihm abgelassene Bleisäule unten ½, oben 1 pCt. Zink enthielt. Das silberreiche Zink wurde in einer Muffel der Destillation unterworfen und bot die Scheidung keine Schwierigkeiten dar.

Aehnliche Erfahrungen machte Kast zu Clausthaler Hütte, der einen passenden Apparat und die Scheidung des Silbers vom Zink durch Schwefelsäure vorschlug.

Ueber die Ausführung dieser Methode in England haben Gurlt und Montefiore Levy Nachricht gegeben. Der Erstere beschreibt sie nach Beobachtungen auf den Llanelly-Lead Works in Südwales. Das Werkblei enthielt 10½ Loth Silber, und wurde bis auf $\frac{1}{20}$ Loth entsilbert. Die Temperatur beim Schmelzen soll 400° nicht übersteigen, weil sonst der Zinkgehalt des Bleis zunehme und letzteres hart mache. Andererseits soll eine zu geringe Hitze und zu schnelle Abkühlung der vollständigen Entsilberung hinderlich sein. Montefiore Levy führt an, dass 1⅝ löthiges Blei 1 pCt. Zink erfordere; zugleich beschreibt er das Verfahren, den entstehenden Schaum zu verarbeiten.

Obwohl (nach Lange) die Entsilberung des Bleis durch Zink einen geringeren Metallverlust als das Abtreiben und nur ein Drittel der Kosten verursacht, so hat sie doch bis jetzt keine allgemeine Anwendung gefunden; es liegt dies wohl in der Schwierigkeit, beide Legirungen vollkommen getrennt zu erhalten, ferner in dem Zinkgehalt des Bleis und in den bisher versuchten Methoden, das Silber vom Zink zu scheiden.

Karsten u. Lange in Karsten's Archiv. Bd. 25. S. 192. (B.- u. H. Ztg. 1852. Nr. 49. 51.)
Gurlt: B.- u. H. Ztg. 1852. Nr. 1.
Kast: Ebendas. 1853. S. 835.
Montefiore Levy: Ebendas. 1855. Nr. 7. (J. f. pr. Chem. Bd. 62. S. 257.)

Der Saigerprozess.

Die Trennung des Silbers vom Kupfer durch Saigerung ist eine schon lange Zeit eingeführte Arbeit, welche darin besteht, dass man das silberhaltige Kupfer mit Blei zusammenschmilzt, und das Gemisch einer nicht bis zum Schmelzen des Ganzen steigenden Temperatur aussetzt, wobei das Silber mit dem Blei verbunden ausfliesst, und durch Abtreiben von ihm geschieden wird.

Um den in theoretischer Hinsicht sehr interessanten Saigerprozess zu verstehen, ist es nöthig, das Verhalten von Kupfer und Blei beim Zusammenschmelzen und beim langsamen und schnellen Erkalten zu prüfen. Bekanntlich nimmt das Kupfer Blei auf (Freiberger Schwarzkupfer enthielt bis 20 pCt. Blei); ebenso findet sich Kupfer im unreinen Blei (solches aus kupferreicher Glätte enthält nach S. 216 3,6 pCt. Kupfer). Noch neuerlich hat Reich*) die Beobachtung gemacht, dass, wenn man kupferhaltiges Blei bei möglichst niedriger Temperatur schmilzt, der auf der Oberfläche sich sammelnde halb- oder ungeschmolzene Theil die grösste Menge des Kupfers enthält. Jener (die Schlikker) enthielt 5 pCt., das geschmolzene Blei nur 0,08 pCt. Kupfer. Als man den ersteren für sich zum Schmelzen brachte, bildeten sich auf der Oberfläche wiederum Schlicker, die 20 pCt. Kupfer enthielten, während der Rest Blei mit 0,4 pCt. Kupfer war. Schon oben (S. 378) wurde des Verhaltens von kupferhaltigem Blei beim Pattinsoniren erwähnt. Schlicker, welche dabei vom Blei abgezogen worden und 0,97 pCt. Kupfer enthielten, gaben nach dem Umschmelzen Abzüge mit 14,84 pCt. Kupfer. Zugleich aber hat man die Erfahrung gemacht, dass beim Raffiniren von kupferhaltigem Blei durch stärkere Hitze das Kupfer vom Blei wieder aufgenommen wird, d. h. dass die anfangs sich abscheidende strengflüssigere kupferreiche Legirung später schmilzt und in dem Rest sich auflöst.

Kupfer und Blei scheinen sich demnach in ähnlicher Weise zu einander zu verhalten, wie Kupfer und Zinn, deren Legirung selbst nach schnellem Erkalten nur scheinbar homogen ist.

Karsten hat in einer werthvollen Arbeit die chemischen Vorgänge des Saigerprozesses**), und insbesondere das Verhalten einer Legirung von Kupfer und Blei untersucht, welche aus 1 Th. Kupfer und 3¼ Th. Blei besteht, in welchem Verhältniss beide Metalle seit alter Zeit beim Saigerprozess angewandt werden. Dieses Verhältniss, durch die Erfahrung als das zweckmässigste erkannt, ist dasjenige von je einem Atom, denn die Atomgewichte von Kupfer und Blei verhalten sich wie 31,7 : 103,5 = 1 : 3,265, also fast wie 1 : 3¼.

Lässt man das Gemisch aus 3 Th. Kupfer und 10 Th. Blei in einer eisernen Form rasch erkalten, so erhält man eine anscheinend

*) J. f. pr. Chem. Bd. 78. S. 335.

**) Abhandl. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1824. S. 39.

homogene röthlich graue Legirung. Bringt man dieselbe zum Glühen (nicht zum Schmelzen) und lässt sie langsam abkühlen, so ist ihr Ansehen äusserlich unverändert, kühlt man sie aber rasch ab, z. B. durch Wasser, so erscheint die Oberfläche als ein Gemenge von rothen und grauen Stellen. Karsten hat hieraus den Schluss gezogen, dass die geschmolzene Legirung homogen sei, dass Glühhitze eine Trennung in Bleikupfer und Kupferblei bewirke, die bei langsamer Abkühlung wieder aufgehoben werde. Es lässt sich gegen diese Ansicht manches einwenden, doch würde eine Wiederholung der Versuche zunächst sehr wünschenswerth sein *).

Das Kupfer, welches im Grossen mit dem Blei zusammengeschmolzen wird, enthält Silber. Wird die Legirung der Glühhitze längere Zeit ausgesetzt, so dass sie nicht schmilzt, und die oxydirende Wirkung der Luft möglichst abgehalten, so schmilzt (saigert) eine Legirung von Blei mit dem grössern Theil des Silbers und mit 2—3 pCt. Kupfer aus, während der festbleibende Theil (die Kienstöcke) eine Legirung von Kupfer und Blei darstellt, deren Bleigehalt freilich nicht bekannt ist, da man das Saigern der Kosten wegen niemals zu Ende führt, erfahrungsmässig aber 20—30 pCt. beträgt. Karsten hat auf diese Mengenverhältnisse aufmerksam gemacht, die constant zu sein scheinen, insofern der schmelzende Theil (die Werke) = Pb^nCu, der festbleibende Theil (die Kienstöcke) = $PbCu^n$ sind, weshalb es nothwendig ist, beide Metalle in dem Verhältniss gleicher Atome anzuwenden. Besondere Versuche könnten zur Bestimmung der Zahl n führen; aus den Resultaten des Saigerns im Grossen dürfte man schliessen, dass sie zwischen 9 und 12 fällt, weil

	Pb^9Cu	$Pb^{10}Cu$	$Pb^{12}Cu$
Blei	96,71	97,03	97,51
Kupfer	3,29	2,97	2,49

	Cu^9Pb	$Cu^{10}Pb$	$Cu^{12}Pb$
Kupfer	73,38	75,39	78,61
Blei	26,62	24,61	21,39

Karsten hat n = 12 angenommen.

Wenn hierbei sämmtliches Silber und Blei vom Kupfer sich trennte, so würde der Prozess sehr einfach sein. Allein dies ist nicht der Fall, sondern es bleibt eine gewisse Menge Silber und

*) S. weiterhin die Versuche von Lampadius.

Blei beim Kupfer, daher ein einmaliges Saigern nicht ausreicht. Die Folge davon sind eine Menge von Zwischenprodukten, die jedes für sich verarbeitet werden müssen, und ein hierdurch bedingter Verlust an allen drei Metallen, endlich aber ein Bleigehalt in dem entsilberten Kupfer, der sich beim Gaarmachen nicht entfernen lässt, und dem Kupfer viel von seinem Werthe nimmt.

Der Silbergehalt im Kupfer darf nicht unter 8—9 Lth., und nicht über 20 Lth. im Ctr. betragen, wenn die Saigerung mit Vortheil geschehen soll.

Silberarmes Kupfer würde die Kosten nicht tragen, während ein sehr reiches durch einmalige Saigerung nur höchst unvollständig entsilbert werden würde; man zieht in letzterem Fall die Behandlung mit Schwefelsäure (s. Affinirung, beim Gold) vor.

Nachdem der Saigerprozess Jahrhunderte lang der einzige hüttenmännische Scheidungsprozess für Silber und Kupfer gewesen war, wurde er später durch die europäische Amalgamation beschränkt und ist jetzt durch die Methoden der Silberextraction ganz beseitigt worden. Obwohl er daher nur noch ein historisches und wissenschaftliches Interesse hat, so darf er hier doch nicht übergangen werden.

Die einzelnen Operationen sind nun folgende:

1. Das Frischen, d. h. das Zusammenschmelzen des silberhaltigen Kupfers mit Blei. 2. Das Saigern der Frischstücke, wobei Werke, welche zur Treibarbeit kommen, und Kienstöcke fallen. 3. Das Darren der Kienstöcke, ein oxydirendes Erhitzen, welches Darrlinge liefert, die zu Gaarkupfer verarbeitet werden, und Dörner (Krätze, Darrost), ein silberhaltiges Gemenge von Bleioxyd und Kupferoxydul.

Die Dörner nebst den sonstigen Abfällen werden über Schachtöfen verschmolzen, das Krätz- oder Dörnerschmelzen. Hieraus resultiren Werke und Schlacken. Die Werke, welche ein silber- und kupferhaltiges Blei sind, werden gesaigert; sie liefern Werke, die beim Frischen statt Blei benutzt werden, so wie Krätzkienstöcke. Durch das Darren der letzteren entstehen Krätzdarrlinge, welche Krätzgaarkupfer liefern, und eine neue Quantität Dörner.

Die Schlacken werden verschmolzen, wobei Werke und Schlacken fallen; letztere werden mehrfach auf gleiche Art behandelt, das Schlackenschmelzen. Die hierbei entstehenden Werke werden gesaigert, die Schlackenkienstöcke gedarrt, und die Schlackendarrlinge in Schlackengaarkupfer verwandelt.

Das Frischen geschieht in niedrigen Schachtöfen (Krummöfen), in denen das zerbrochene Schwarzkupfer mit dem Blei zusammengeschmolzen wird, indem man zuerst jenes flüssig macht, dann letzteres zusetzt, und das Ganze durch Umrühren gut vermischt. Die Formen sind kupferne Frischpfannen, in denen die Frischstücke als Scheiben von 2 Fuss Durchmesser und 3—3½ Zoll Dicke, im Gewicht = 3½ Ctr., erhalten werden. Werden statt des Bleis schon erzeugte Werke benutzt, so heisst die Operation Reichfrischen, im Gegensatz zum Armfrischen. Die bei diesen Arbeiten sich erzeugenden Schlacken enthalten oft 40—60 pCt. Blei und 3—5 pCt. Kupfer, ausserdem Eisenoxydul, Thonerde, auch ½ Lth. Silber im Ctr., daher sie zum Krätz- oder Schlackenschmelzen kommen.

Das Saigern der Frischstücke erfolgt in einem eigenthümlichen Saigerheerd, dessen Haupttheil zwei oben abgeschrägte mit eisernen Platten, Saigerscharten, belegte Mauern sind, die ½ — 1 Fuss von einander abstehen, so dass jene eine Spalte zwischen sich lassen, durch welche das abschmelzende silberhaltige Blei in den Zwischenraum, die Saigergasse, fliesst. Die Frischstücke stellt man aufrecht auf diesen Heerd, und legt glühende Kohlen zwischen dieselben, während man den Zutritt der Luft abhält. Das abfliessende Werkblei giesst man in Formen, und übergiebt es der Treibarbeit.

Nach Karsten's Untersuchung bleibt sich die Zusammensetzung der während der Dauer des Saigerns abfliessenden Legirung von Blei und Silber fast ganz gleich. Proben solchen Werkbleis, welche auf der früheren Saigerhütte bei Neustadt an der Dosse in 7 verschiedenen Zeitabschnitten gesammelt waren, ergaben einen Gehalt von 2,2—2,1—2,7—2,3—2,8—2,5—2,7 pCt. Kupfer, und in 200 Pfd. einen Silbergehalt von 10,5—10,5—10,75—10,75—10,75—10,8—10,8 Lth.

Durch das Saigern werden im Durchschnitt $\frac{9}{10}$ des Silbers dem Kupfer entzogen (im Fall sich der Silbergehalt in den früher bemerkten Grenzen hielt) und in die Werke übergeführt.

Nach beendigter Operation bleiben die abgesaigerten Scheiben in Gestalt einer porösen röthlichgrauen Masse auf dem Heerde, und heissen nun Kienstöcke. Sie enthalten ¼ bis ⅓ an Blei (Karsten fand 24,6—32,9 pCt.); durch fortgesetztes Saigern liesse sich dieser Bleigehalt (sammt einer entsprechenden Menge Silber) allerdings vermindern, allein dies würde die Kosten vermehren,

und die erforderliche höhere Temperatur würde sie leicht zum Schmelzen bringen.

Wenn die Kienstöcke im glühenden Zustande, jedoch nur bei einer gewissen Temperatur, die weder zu hoch, noch zu niedrig sein darf, mit Wasser übergossen werden, so findet eine neue Abscheidung von silber- und kupferhaltigem Blei statt, welches gleichsam tropfenweise ausschmilzt. Der Kupfergehalt beträgt darin nach Karsten 2,9 pCt. Diese Erscheinung erklärt sich daraus, dass durch die Abkühlung eine strengflüssigere Legirung erstarrt, und die leichtflüssigere bei ihrer Zusammenziehung auspresst.

Das Darren der Kienstöcke ist eine Fortsetzung des Saigerns mit dem grossen Unterschiede jedoch, dass sie beim Zutritt der Luft geschieht. Sie bezweckt die Abscheidung des Bleis und des zurückgehaltenen Silbers vom Kupfer, indem sich Bleioxyd bildet, welches mit einer gewissen Menge Kupferoxydul verbunden ein leichtflüssiges Produkt, Dörner oder Darrost, bildet, während das Kupfer des gedarrten Kienstocks als Darrling im festen Zustande zurückbleibt.

Der Darrofen ist länglich viereckig, überwölbt, und enthält parallele zum Aufsetzen der Kienstöcke bestimmte Mauern, welche durch Zwischenräume, Darrgassen, getrennt sind, in denen sich der Darrost sammelt, und in welche zugleich das zur Feuerung dienende Holz gebracht wird. Durch Züge bewirkt man den nöthigen Luftwechsel für die Oxydation. Im Anfange, wobei das Feuer mässig gehalten wird, fliessen noch Werke aus; erst nach einigen Stunden beginnt die Bildung der Dörner, welche sich 10—15 Stunden fortsetzt. Wenn dann durch Abscheidung des grössten Theils des Bleis aus den äusseren Schichten der Kienstöcke jene nachlässt, so schliesst man für einige Zeit die Züge, worauf dann nach Oeffnung derselben bei stärkerem Feuer eine neue Abscheidung von Darrost sich zeigt.

Der Darrost ist ein Gemenge von sehr verschiedener Zusammensetzung je nach der Zeit seiner Bildung, indem er im Anfang des Darrens am reichsten an Bleioxyd ist, und dann auch die äussern Eigenschaften der Glätte zeigt, später aber mehr rothbraun gefärbt ist. Karsten fand in dem Darrost der Saigerhütte von Neustadt (a. in der ersten Periode, b. bei gedämpften Zügen und c. nach wiederhergestelltem Luftzuge) 1. im Anfang, 2. in der Mitte und 3. gegen das Ende jeder Periode:

	a.			b.		c.		
	1.	2.	3.	1.	2.	1.	2.	3.
Bleioxyd	84,2	78,5	76,5	79,8	85,1	81,2	78,9	77,1
Kupferoxydul	4,1	7,9	7,9	5,1	4,1	4,3	6,3	7,6
Eisenoxydul	0,4	0,5	0,5	0,4	0,3	0,3	0,5	0,3
Thonerde	1,1	1,7	1,8	1,2	1,0	1,2	1,8	1,8
Kieselsäure	10,2	11,4	13,3	13,5	9,5	13,0	12,5	13,2

Bei der grossen Verwandtschaft des Bleioxyds zur Kieselsäure und der leichten Schmelzbarkeit dieser Verbindung erklärt sich leicht die Aufnahme jener aus dem Material der Mauerung und der Sohle der Darrgassen. Der Darrost ist demnach ein Gemenge von Bleisilikat mit einer Verbindung von Bleioxyd und Kupferoxydul und mit überschüssigem Bleioxyd. Wahrscheinlich entsteht anfangs Kupferoxyd, welches durch das Blei zu Oxydul reducirt wird*).

Karsten erklärt die fortgesetzte Abscheidung des Bleis in der Form von Oxyd aus einer Legirung, die für sich in der Hitze kein Blei mehr abgiebt, wie sie die gesaigerten Kienstöcke darstellen, indem er annimmt, dass die feste Verbindung von Cu + 12 Pb an der Oberfläche durch den Sauerstoff zersetzt, und in Folge dessen, um das gestörte Gleichgewicht wiederherzustellen, eine Bewegung des Bleis vom Innern der Masse nach ihrer Oberfläche hin stattfinde, wo die Oxydation nun von neuem wieder erfolgt. Der Vorgang beim Darren würde mithin ein Beispiel der Zersetzung einer nach bestimmten Verhältnissen zusammengesetzten Legirung abgeben, welche im starren Zustande derselben vor sich geht.

Das Silber der Kienstöcke folgt beim Darren grösstentheils dem Oxydgemisch; ein kleiner Theil bleibt in den Darrlingen zurück.

Die Darrlinge werden im glühenden Zustande in kaltes Wasser geworfen. Dadurch löst sich ein Theil ihrer oxydirten Oberfläche von selbst ab, während der Rest mittelst eines Spitzhammers abgeklopft wird. Diese Produkte von röthlich-grauer Farbe nennt man Pickschiefer. Sie bestehen aus Kupferoxyd, Kupferoxydul, Bleioxyd und etwas anhängendem metallischen Kupfer. Nach Karsten macht das Kupferoxyd gewöhnlich 60—70 pCt. aus, ja der von selbst abfallende Schiefer ist oft ganz reines Kupferoxyd.

---

*) S. S. 257.

Die Darrlinge sind aber durchaus kein reines Kupfer, sondern enthalten noch eine nicht unbedeutende Menge Blei. Karsten fand von letzterem in verschiedenen Proben 9,4—17,3 pCt.; 15 pCt., als Mittel, würden $\frac{1}{20}$ der Gesammtmenge des Bleis sein, die verloren gehen.

Das Gaarmachen der Darrlinge, welches die Entfernung des Bleis hauptsächlich zum Zweck hat, und in Heerden, besser noch in Spleissöfen vorgenommen wird, erreicht diesen Zweck doch nie vollständig, selbst wenn das Metall ziemlich stark übergaar gemacht wird, und es ist der Rückhalt an Blei, der zuweilen über 2 pCt. steigt, in dem Saigerkupfer kein geringer Nachtheil des ganzen Prozesses.

Analysen der Gaarschlacken s. S. 322.

Das Vorstehende ist eine gedrängte Uebersicht des Frischsaigerns. Damit sind aber die Arbeiten noch keineswegs geschlossen, sondern es bleibt noch die Zugutemachung der kupfer- und silberhaltigen Krätzen, Dörner, des Pickschiefers, der Schlacken u. s. w. übrig, die hier nur kurz angedeutet werden soll.

Das Krätzschmelzen. Die Dörner, Krätzen u. s. w. werden, nöthigenfalls mit etwas Kupfer, über einem Krummofen verschmolzen. Das reducirte Metallgemisch bildet die Schmelzstücke, und ausserdem fallen sogenannte reiche Schlacken. Die Schmelzstücke oder Dörnerstücke werden gesaigert, und die 2—3 Lth. Silber im Ctr. enthaltenden Werke (Schmelzblei) beim Frischen anstatt Blei benutzt. Die Krätz- oder Schmelzkienstöcke geben durchs Darren Krätzdarrlinge und diese das Krätzgaarkupfer.

Das Schlackenschmelzen unterwirft die reichen Schlacken von der vorigen Arbeit, die vom Gaarmachen der Darrlinge und die sonstigen Abfälle mit Zusatz von Eisen einer Schmelzung, aus der ein Metallgemisch, Schlackenstücke, und Schlacken hervorgehen, welche letztere mehrfach in ähnlicher Weise umgeschmolzen (verändert) werden, um ihren Metallgehalt zu gewinnen, und ähnliche Produkte liefern. Das durch Saigerung erhaltene Schlackenblei kommt zum Frischen, die Kienstöcke aber geben schliesslich aus den Darrlingen ein sehr unreines Kupfer.

Lampadius, welcher die Produkte der Saigerhütte Grünthal in Sachsen untersucht hat*), fand in dem dort angewandten Schwarzkupfer, welches auf den Freiberger Hütten bei der Bleiarbeit aus dem Kupferstein erhalten wurde:

---

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 11. S. 321.

	a. Von der Muldener Hütte. Sp. G. = 8,525	b. Von der Halsbrücker Hütte. = 8,420.
Blei	20,75	19,30
Nickel	3,40	3,20
Eisen	3,31	1,51
Zink	0,91	0,98
Wismuth	0,30	0,27
Silber	0,41	1,39
Arsenik	2,00	1,85
Antimon	1,53	1,01
Schwefel	0,25	0,30

Ihr Kupfergehalt liegt zwischen 64 und 70 pCt. 100 Th. dieses Schwarzkupfers wurden mit 373—409 Th. Blei gefrischt. Als die flüssige Masse in einen aufrechtstehenden Cylinder ausgegossen und langsam abgekühlt wurde, ergab sich ihre sehr ungleiche Zusammensetzung, nämlich:

	Das obere Drittel.	Die Mitte.	Das untere Drittel.
Blei	17,10	66,00	92,12
Kupfer	75,04	30,11	5,01
Silber	0,043	0,144	0,204

Dies entspricht ungefähr den Verhältnissen $PbCu^{15}$, Pb^2Cu^3, Pb^6Cu.

Eine Wiederholung dieser Versuche würde vielleicht entscheiden, ob und welche bestimmte Verbindungen von Blei und Kupfer sich hier gebildet haben.

Der Nickel-, Arsenik- und Antimongehalt der Grünthaler Produkte bewirkte, dass beim Schlackenschmelzen sich eine grauweisse feinkörnige Speise bildete, deren spec. Gew. = 8,531 ist, und die nach Lampadius enthält: 31,65 Kupfer, 22,42 Nickel, 2,15 Kobalt, 22,30 Eisen, 2,13 Zink, 10,70 Blei, 3,50 Antimon, 2,23 Arsenik, 2,20 Wismuth und 0,015 Silber. Durch Verschmelzen derselben wurde ein lichtgrauweisses Speisekupfer mit einem Kupfergehalt von 49 pCt. erhalten, welches auf dem grossen Gaarheerde mit Schlackenkupfer verblasen wurde. Die gleichzeitig mit diesem Speisekupfer fallenden Schlacken enthielten 34,7 pCt. Nickeloxyd.

Der Kupfergehalt der gesaigerten Grünthaler Kupfer fand sich:

a. im Grossgaarkupfer = 98,23 pCt. (Blei 0,91)
b. im Gekrätzkupfer = 85,0 pCt.
c. im guten Schlackenkupfer = 63,5 pCt.

Das aus a. dargestellte hammergaare Kupfer enthielt 98,92 pCt. Kupfer (0,83 Blei, 0,032 Silber), und das geschmiedete Kupferblech, das feinste Produkt, 99,18 Kupfer (0,52 Blei und 0,033 Silber).

Die Amalgamation.

Es ist ein seit alter Zeit übliches Verfahren, das Gold aus goldhaltigen Erzen durch Zusammenreiben derselben mit Quecksilber auszuziehen; es bildet sich ein flüssiges Goldamalgam, und das Quecksilber wirkt hier als einfaches Lösungsmittel des Goldes, welches nie anders als metallisch in den Erzen vorkommt. Etwas ganz anderes ist die Amalgamation der Silbererze, welche nicht blos gediegenes Silber, sondern vorzüglich Schwefelsilber enthalten, und wobei eigenthümliche chemische Prozesse eintreten. Diese Kunst ist viel neueren Ursprungs und wurde im 16. Jahrhundert in Amerika erfunden, wo sie, durch lokale Verhältnisse begünstigt, noch bis heute fast ausschliesslich Anwendung findet. Erst im vorigen Jahrhundert wurde sie, aber in ihrer Grundlage und Ausführung wesentlich verändert, in Europa eingeführt, und bildete hier lange einen der interessantesten chemisch-metallurgischen Prozesse.

Die Hauptpunkte der Amalgamation sind:

1. Die Verwandlung des Silbers und der Silberverbindungen in Chlorsilber.

2. Die Zersetzung des Chlorsilbers; und

3. die Auflösung des abgeschiedenen metallischen Silbers in Quecksilber oder die eigentliche Amalgamation.

Bei Gelegenheit der im Früheren abgehandelten Charakteristik des Chlorsilbers und Schwefelsilbers (S. 361 und 364) sind schon im Allgemeinen die theoretischen Grundzüge der Amalgamation entwickelt worden, auf die deshalb jetzt wieder zurückgegangen werden muss.

Die Bildung des Chlorsilbers erfolgt bei der europäischen Amalgamation auf trocknem Wege, indem die silberhaltigen Produkte bei Gegenwart von Schwefeleisen oder Schwefelkupfer mit Kochsalz geröstet werden. Es bilden sich schwefelsaures Eisenoxyd und schwefelsaures Kupferoxyd; diese werden im Verlauf des Röstens wieder zerlegt; Schwefelsäure wird frei, wirkt auf das Chlornatrium, indem sich Chlor, schweflige Säure und schwefelsaures Natron bilden, und das Chlor verbindet sich mit dem Silber, sei dieses frei (gediegen), oder an Schwefel oder Metalle gebunden.

Bei der amerikanischen Amalgamation dagegen bildet sich das Chlorsilber auf nassem Wege, indem die silberhaltigen Erze im feuchten Zustande mit Kochsalz und Magistral gemengt werden. Dieses Magistral besteht in gerösteten Kiesen (Kupferkies, Schwefelkies), d. h. zum Theil wenigstens in schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Eisenoxyd. Durch gegenseitige Zersetzung derselben mit dem Chlornatrium bilden sich Kupferchlorid und Eisenchlorid, und diese treten an das Silber einen Theil Chlor ab, indem sie sich in Chlorüre verwandeln.

Die Zersetzung des Chlorsilbers geschieht bei der europäischen Amalgamation durch Eisen, wobei Eisenchlorür entsteht. Erst dann fügt man Quecksilber hinzu, um das Silber in Amalgam zu verwandeln. Bei der amerikanischen Amalgamation geschieht sie durch Quecksilber, wobei Quecksilberchlorür entsteht und das übrige Quecksilber das Amalgam bildet.

Aber es sind nicht blos Erze, welche amalgamirt werden, sondern diese Arbeit ist auch auf silberhaltige Kupferprodukte ausgedehnt worden. Man hat deshalb die Amalgamation des Kupfersteins, des Schwarzkupfers, der Speise und der Erze zu unterscheiden. Indessen haben wir sogleich hervorzuheben, dass die beiden Hauptpunkte der europäischen Amalgamation, nämlich Freiberg für die der Erze, und das Mansfeldische für die des Kupfersteins, jetzt als solche nicht mehr existiren, weil man den Extractionsmethoden den Vorzug gegeben hat. Da das Verfahren jedoch theoretisch von hohem Interesse ist und neuerlich auch in Amerika Anwendung gefunden hat, muss es hier, wenngleich nur historisch, beschrieben werden.

A. Amalgamation des Kupfersteins.

Die ausgedehnteste Anlage für diesen Prozess war das Amalgamirwerk „Gottesbelohnung" im Mansfeldischen, welches zwanzig Jahre in lebhaftem Betrieb gestanden hat, und, gleich der Saigerhütte, erst in neuerer Zeit in Folge der später zu erwähnenden Silberextractionsmethoden in Stillstand gesetzt ist.

Der Kupferstein wird gepocht, gesiebt, das Grobe zwischen Granitsteinen gemahlen, und hierauf in einem doppelten Flammofen unter fortgesetztem Umrühren geröstet. Auf dem oberen Heerde erfolgt das Vorrösten, worauf die Röstpost auf den unteren Heerd gebracht wird, wo in stärkerer Hitze das Abschwefeln erfolgt. Die Menge des Kupfersteinmehls beträgt jedesmal 3 Ctr., und für jede der beiden Operationen sind etwa 2½ Stunde

erforderlich. Hierbei bilden sich schwefelsaure Salze von Eisen, Kupfer und von Silber, die in stärkerer Hitze theilweise wieder zersetzt werden, so dass neben jenen Salzen die unedlen Metalle als Oxyde, das Silber metallisch in der gerösteten Masse enthalten ist.

Diese wird nun in grossen Kasten mit 8 pCt. Kochsalz und 12 pCt. gepochtem Kalkstein gemengt, und mit Kochsalzauflösung zu einem Brei angerührt. Man bemerkt hierbei eine Entwicklung von Kohlensäure. Das Chlornatrium bildet mit den schwefelsauren Salzen von Kupfer und Eisen Chloride, welche das Silber in Chlorsilber verwandeln, mit dem schwefelsauren Silberoxyd aber direkt Chlorsilber. Ihr Ueberschuss, gleichwie die entstandenen Chlorüre, werden durch den Kalk zerlegt; es bilden sich Kupfer- und Eisenoxyd und Chlorcalcium.

Nach 12—14 Stunden Ruhe ist der Brei ganz steif geworden, und wird dann auf Brettern in Trockenstuben getrocknet. Man zerquetscht hierauf die Masse zwischen hölzernen mit Eisenblech beschlagenen Walzen, und mahlt sie zwischen Steinen zu feinem Mehl.

Da ein Theil des Silbers noch nicht in Chlorsilber verwandelt, überhaupt eine gewisse Menge der Schwefelmetalle der Zersetzung entgangen ist, so erfolgt nun ein Gaarrösten in einfachen Röstöfen in Posten von 3 Ctrn., wozu gewöhnlich 2½ St. erforderlich sind. Die hierbei entstehenden schwefelsauren Metallsalze verlieren ihre Säure wieder mit Zunahme der Temperatur, und jene entwickelt aus dem Kochsalz Chlor (neben Chlorwasserstoffsäure, in Folge von Wasserdämpfen), welches die vollständige Umwandlung des Silbers in Chlorsilber bewirkt. Um während dieser Arbeit die Gaare zu beurtheilen, wird eine Probe mit wenig Wasser und Quecksilber angerührt, und mit einem Kupferstabe anhaltend bewegt. Belegt sich das Quecksilber mit einer bläulichen Haut und zertheilt sich, so beweist dies die Gegenwart von Metallsalzen, weshalb man in diesem Falle etwas Kalkmehl dem Rost hinzusetzt. Wenn sich das blank bleibende Quecksilber dagegen sehr zertheilt, so deutet dies auf einen Ueberschuss an Kalk, der die Amalgamation verzögert und reichere Rückstände veranlasst, weshalb man in solchen Fällen etwas rohgerösteten Stein zuschlägt. Bei richtiger Beschaffenheit des Rostes vereinigt sich das Quecksilber leicht, nachdem es in einzelne Kugeln zertheilt worden.

Die Amalgamation der gaargerösteten Masse wird in Fässern

ganz so ausgeführt, wie es weiterhin bei derjenigen der Erze auf der Halsbrücke im Zusammenhang angeführt werden wird. Die Beschickung der Fässer besteht aus 7—8 Ctr. Mehl, 4 Ctr. Quecksilber, 1½ Ctr. Wasser und 1½ Ctr. Eisenplatten. Die Zeitdauer sind 24 Stunden.

Das Ausglühen des abgelassenen und ausgepressten Amalgams geschieht in eisernen Retorten, mit einem in ein Kühlgefäss mündenden Abzugsrohr für die Quecksilberdämpfe. Man legt 300 Pfund Amalgam ein und beendigt die Arbeit bei Holz- und Braunkohlenfeuerung in 11—12 Stunden. Das Silber wird in Graphittiegeln unter einer Kohlendecke feingebrannt und ist 15½löthig.

Die Rückstände werden, nachdem noch etwas Amalgam (Waschbottigmetall) aus ihnen durch Waschen erhalten ist, auf ihren Kupfergehalt (42 Pfd. Schwarzkupfer im Ctr.) zu Gute gemacht, indem man sie auf Bühnen bringt und mit etwa 10 pCt. Lehm oder Thon anknetet und zu flachen Kuchen formt, welche getrocknet und mit Quarz, Flusspath und Schieferschlacken über einem Brillenofen auf Schwarzkupfer verschmolzen werden. Dieses Schwarzkupfer enthält noch 1—1½ Loth Silber im Centner, und giebt ein vortreffliches Gaarkupfer. Der gleichzeitig fallende Dünnstein enthält 70 Pfd. Kupfer, und die Schlacke ¼—½ Pfd. Kupfer im Centner. Jener wird in fünf Feuern geröstet und mit den erwähnten Zuschlägen nebst Gaarschlacken von neuem auf Schwarzkupfer verschmolzen.

Die Amalgamirlauge, welche 9—12 pCt. Kochsalz enthält, bewahrt man in Sümpfen auf, und verbraucht sie bei der Arbeit selbst.

Was die Metallverluste betrifft, so rechnet man, dass auf jeden Centner Gaarkupfer über 2 Loth Silber verloren gehen (etwa 11—12 pCt. vom gesammten Silberquantum), wovon etwa 1½ Loth im Kupfer zurückbleiben. Vom Quecksilber sollen 2—3 Loth auf jeden Centner Schwarzkupfer als Verlust in Rechnung kommen.

B. Amalgamation des Schwarzkupfers.

Dieser Prozess wird insbesondere in Ungarn, Siebenbürgen und im Banat ausgeführt.

I. Zu Schmöllnitz in Ungarn verarbeitet man ein Schwarzkupfer von der Altwasserhütte, welches 11—15 Lth. Silber und 85—89 Pfd. Kupfer im Ctr. enthält. Es wird in einem Flammofen erhitzt und im glühenden Zustande gepocht, wodurch man

es in pulveriger Form erhält. Das Pulver wird gesiebt und gemahlen, alsdann, mit 7—9 pCt. Kochsalz gemengt, in Posten von 4 Ctrn. in einem Flammofen 6—6½ Stunden geröstet, wodurch es eine schwarze Farbe annimmt.

Bei diesem Rösten wird das Chlorsilber grösstentheils durch die direkte Einwirkung des Chlornatriums auf das Kupfer gebildet, da die Menge des Schwefels (½—1 pCt.) viel zu gering ist, um durch Verwandlung in Schwefelsäure eine Entwicklung von Chlor zu bewirken. Auch hat Winkler gezeigt, dass das reinste Gaarkupfer, mit Silber zusammengeschmolzen und dann mit Kochsalz geröstet, Chlorsilber giebt. Dass die feine Zertheilung des Silbers diese Bildung von Chlorsilber begünstige, wurde bereits S. 361 erwähnt. Winkler fand zugleich, dass eine gewisse Menge Kupferchlorid sich bildet, welches leicht, entweder beim Rösten oder in den Fässern nach dem Zusatz von Wasser, einen Theil Chlor an das Silber übertragen kann. Wenn auch nur 1 pCt. des Kupfers diese Veränderung erleidet, so ist dies doch schon hinreichend, den ganzen Silbergehalt in Chlorsilber zu verwandeln.

Die geröstete Masse wird fein gemahlen und auf die Fässer gebracht, welche 12—15 Ctr. derselben, 12—15 Kannen siedendheisses Wasser und 1 Ctr. Kupfer in Form von Kugeln aufnehmen, wobei der Abgang der letzteren täglich durch 4 Pfd. neuer Kugeln ersetzt wird. Nach einstündigem Umgang ist der Inhalt breiartig; man fügt dann 4 Ctr. Quecksilber hinzu und lässt die Fässer 16 Stunden umgehen (18—20 Mal in 1 Minute). Hierauf füllt man sie mit Wasser, lässt sie 2 Stunden in langsamer Bewegung, entfernt den grössten Theil des Amalgams, wiederholt dies, und schafft erst beim dritten Male auch die Rückstände aus den Fässern.

Das ausgepresste Amalgam, welches 14 pCt. Silber enthält, wird auf Tellern unter Glocken, wie früher in Freiberg, ausgeglüht; nach dem Umschmelzen in Graphittiegeln erhält man Silber von 15 Lth. 14 Grän Feingehalt. Aber dies ist nur der Fall, wenn man Kupferkugeln bei der Amalgamation benutzt, da eiserne ein sehr kupferhaltiges Silber geben.

Die Rückstände (von 100 Ctr. Schwarzkupfer etwa 150 Ctr.), welche 68 Pfd. Kupfer, aber nur noch $\frac{1}{4}$—$\frac{3}{10}$ Lth. Silber enthalten, werden nach dem Verwaschen auf ähnliche Weise, wie es im vorigen Abschnitte angeführt wurde, auf Kupfer verschmolzen.

Diese Art der Entsilberung scheint unter den Amalgamations-

methoden die besten Resultate zu geben, denn der gesammte Silberverlust soll in Schmöllnitz nur 4¾ pCt. betragen, auch der Kupferverlust 2 pCt. kaum übersteigen. Dagegen verliert man mehr Quecksilber, 4 Lth. auf jeden Ctr. Schwarzkupfer.

Zu Cziklowa im Banat verschmilzt man kiesige Erze von einem mittleren Gehalt = 2,5 pCt. Kupfer in Hohöfen, und gewinnt 30 pCt. Rohstein mit 7—9 pCt. Kupfer, der in Haufen von 300 Ctr. 3—4 mal geröstet, sodann in Halbhohöfen mit 12 pCt. Quarz geschmolzen, einen Concentrationsstein mit 22—32 pCt. Kupfer liefert. Dieser wird in 12 Feuern geröstet (beim 5ten mit Zusatz von Kohle), und giebt dann, mit Quarz oder Schlakken beschickt, Schwarzkupfer mit 8 Lth. Silber im Ctr., und Dünnstein mit 40 pCt. Kupfer. Jenes wird heiss gepocht und gemahlen, mit 10 pCt. Kochsalz und 3—4 pCt. Kies in Posten von 4 Ctrn. in Flammöfen geröstet, hierauf in Fässern, welche 12 Ctr. Röstmehl und 150 Pfd. Schwarzkupfer in Kugeln enthalten, durch Zusatz von 4 Ctr. Quecksilber amalgamirt. Das gepresste Amalgam hat 13,3 pCt. Silber, wird auf Tellern ausgeglüht, und liefert nach dem Umschmelzen 15½—15¾löthiges Silber. 100 Ctr. der verwaschenen Rückstände beschickt man mit etwas Schwarzkupferschlacke und erhält 74 Ctr. Schwarzkupfer, welches in Spleissöfen gaar gemacht wird, aber durch einen Gehalt an Arsenik ziemlich schlecht sein soll.

Die jährliche Produktion zu Cziklowa an Silber beträgt 500—1200 Mark, an Kupfer 2000 Ctr.*).

In Offenbanya in Siebenbürgen verarbeitet man Schwarzkupfer, welches 10 Pfund Blei im Ctr. enthält. Man röstet dasselbe mit 18 pCt. Kochsalz, 1 pCt. Eisenvitriol und 3 pCt. Salpeter 6 Stunden lang. Der Salpeter begünstigt die Bildung von schwefelsaurem Bleioxyd, welches bei der Amalgamation nicht zersetzt wird. Nach dem Mahlen wird das Rösten nochmals wiederholt, worauf die Amalgamation bei Zusatz von Kupfer in Kugeln und Platten folgt. Das Silber ist goldhaltig.

C. Amalgamation der Speise.

Bei mehreren Gelegenheiten ist der Bildung der Speise erwähnt worden, einer Verbindung von Arsenik und Antimon mit Nickel, Kobalt, Eisen und anderen elektropositiven Metallen,

*) Chancourtois, Ann. des Mines. IV. Sér. X. 577. B.- u. H. Ztg. 1848. 33. 67.

welche besonders bei Bleischmelzprozessen, vorzüglich aber bei der Darstellung der Smalte aus nickelhaltigen Kobalterzen sich erzeugt. Dieses Zwischenprodukt ist oft silberhaltig, und wird dann an manchen Orten der Amalgamation unterworfen.

Die Speise von den sächsischen Blaufarbenwerken bei Schneeberg, welche ausser den genannten Bestandtheilen auch Wismuth und Schwefel enthält, zeigt einen Silbergehalt von 1—10 Lth. im Ctr. und mehr. Sie wird deshalb auf einem besonderen Amalgamirwerk zu Gute gemacht.

Sie wird gepocht und in einem Ofen, dessen Feuerraum unter dem Heerde sich fortsetzt, und wo die Flamme dann erst durch einen Fuchs zu jenem gelangt, vorgeröstet. Hierbei entwickeln sich viel Dämpfe von arseniger Säure (23 pCt. vom Gewicht der Speise), welche in Condensatoren verdichtet werden. Allein ein grosser Theil Arsenik bleibt in Form arseniksaurer Metallsalze in der Masse. Die Oxydation der Metalle ist der Hauptzweck dieses Röstens, und muss so vollständig wie möglich erreicht werden. Durch Sieben und Mahlen trennt man die zu kleinen Körnern geschmolzenen, unveränderten Parthieen von dem Uebrigen; hierauf wird das Mehl mit 8 pCt. Kochsalz und 2 pCt. Eisenvitriol gaar geröstet, und zwar 4½ Ctr. der Beschickung innerhalb 6 Stunden, wobei die Hitze stärker sein muss, als in gleichem Falle bei Erzen.

Es ist klar, dass die Schwefelsäure des Vitriols zerlegend auf das Kochsalz wirkt, und das freiwerdende Chlor das Silber in Chlorsilber verwandelt. Es entwickelt sich ausserdem arsenige Säure, warscheinlich auch Chlorarsenik.

Die immer etwas erweichende Masse wird dann gesiebt und gemahlen, und hierauf in Fässern amalgamirt, indem man auf 10 Ctr. Mühlmehl für jedes Fass 5 Ctr. Quecksilber zusetzt. Das Amalgam wird mit vielem Wasser ausgewaschen, um anhängendes Wismuthoxyd zu entfernen, alsdann ausgeglüht, und das Silber dem Raffinatschmelzen unterworfen. Die Rückstände sind reich an Nickel, und werden zur Darstellung dieses Metalls benutzt; sie enthalten etwa ½ Lth. Silber im Ctr.

Der gesammte Silberverlust soll über 15 pCt. betragen; der Quecksilberverlust wird für jeden Ctr. auf 1¼—1½ Lth. angegeben.

Ueber das Rösten von silberhaltiger Kobaltspeise mit Kochsalz zum Zweck der Amalgamation s. Plattner, Röstprozesse S. 296.

D. Amalgamation der Erze.

a. Europäische Amalgamation*).

Diese jetzt so vervollkommnete Methode ist aus einer Modifikation der amerikanischen hervorgegangen, welche Alonso Barba im 17. Jahrhundert angegeben hatte, und die eine Verminderung des grossen Verlustes an Quecksilber bezweckte, aber weniger Silber ausbrachte.

Die ersten Versuche in Europa wurden von v. Born in den östreichischen Staaten angestellt, und zu Schemnitz, Neusohl und an andern Punkten Amalgamirwerke eingerichtet. v. Born erfand das Rösten der Erze mit Kochsalz; das geröstete Erz wurde in erhitzten kupfernen Kesseln mit Wasser, Quecksilber und Kochsalz gemengt und 24 Stunden hindurch umgerührt, worauf das Amalgam abgeschieden und destillirt wurde.

Das Gelingen dieser Versuche veranlasste den Bergrath Gellert in Freiberg, die Methode zu prüfen, und er verbesserte sie, indem er die Erwärmung der Kessel unnöthig fand, überhaupt dieselben verwarf, und feststehende hölzerne Cylinder anwandte, in denen sich durchlöcherte eiserne, kupferne oder mit Kupfer beschlagene Scheiben auf und ab bewegten. Er machte zugleich die Erfahrung, dass Kupfer zwar ein reineres und reicheres Amalgam, Eisen aber ärmere Rückstände giebt.

Diese Verbesserungen wurden auch bald in Ungarn eingeführt; die Kesselamalgamation fiel fort, und man wählte horizontalliegende Fässer, die sich um ihre Axe drehen, wie sie noch jetzt üblich sind.

Unter Charpentier's Leitung wurde nun das grosse Amalgamirwerk zu Halsbrücke bei Freiberg erbaut und, nachdem es, kaum fertig, ein Raub der Flammen geworden, sogleich wieder hergestellt, so dass es seit 1795 im Betrieb steht, und die Musteranstalt für alle ähnlichen Werke geworden ist.

Für die Amalgamation der Erze ist es durchaus nicht gleichgültig, welche Metalle dieselben ausser dem Silber enthalten. Hier kommen Gold, Kupfer, Blei, Zink, Eisen, Kobalt, Nickel, Wismuth, Antimon und Arsenik vorzüglich in Betracht.

Bekanntlich amalgamirt sich das Gold ausserordentlich leicht und wird an vielen Orten durch Quecksilber aus goldhaltigen Erzen extrahirt. Wenn aber Silbererze goldhaltig sind, so dürfen

*) Sehr ausführlich behandelt in: Winkler, die europäische Amalgamation der Silbererze. 2. Auflage. Freiberg 1848.

sie nicht amalgamirt werden, weil die Erfahrung gelehrt hat, dass der grösste Theil des Goldes in den Rückständen bleibt und verloren geht. Bei vergleichenden Versuchen enthielt das durch Schmelzung gewonnene Silber in der Mark 0,4 Grän Gold, das durch die Amalgamation erhaltene aber nur 0,1625 Grän.

Die Ursache dieser Erscheinung liegt darin, dass bei der Amalgamation das Silber in Chlorsilber verwandelt wird, welches sich grossentheils in der Lauge mit Hülfe des Chlornatriums auflöst, so dass die Reduktion desselben aus einer Flüssigkeit, und daher sehr schnell und vollständig geschieht, und das äusserst fein zertheilte Silber vom Quecksilber eben so leicht aufgelöst wird. Das Gold aber bleibt fortwährend metallisch, und kommt, schon wegen seines viel grösseren specifischen Gewichts, in den Fässern nicht hinreichend mit dem Quecksilber in Berührung.

Kupfer geht bei der Amalgamation theils in das Amalgam über, theils bleibt es in den Rückständen. Wenn daher diese letzteren nicht so reich sind, dass sie für sich zu Gute gemacht werden, so geht das Kupfer verloren. Dies ist der Grund, weshalb man kupferhaltige Erze von der Amalgamation ausschliesst. Kupferfreies Amalgam erhält man nur, wenn Kupfer selbst zur Zersetzung des Chlorsilbers benutzt wird.

Blei amalgamirt sich im metallischen Zustande ungemein leicht und bildet ein sich gern anhängendes (schlieriges) Amalgam. Aber dennoch scheint von dem Bleigehalt der Erze nur ein sehr kleiner Theil in das Amalgam zu gelangen, wahrscheinlich weil sich nur äusserst wenig reducirt, sondern in Chlorblei und schwefelsaures Bleioxyd verwandelt wird, die nicht weiter zersetzt werden. Nur ein grosses Uebermaass von metallischem Eisen in den Fässern scheint dies zu bewirken.

Zink amalgamirt sich nicht, da es grossentheils verflüchtigt wird, andererseits als Oxyd oder Chlorid zurückbleibt.

Auch Eisen, welches in den Erzen immer in grosser Menge vorhanden ist, und als Metall zur Zerlegung des Chlorsilbers dient, ist kein wesentlicher Bestandtheil des Amalgams.

Kobalt und Nickel kommen nur als Spuren im Silber vor.

Wismuth bewirkt, dass das Amalgam sich sehr zerschlägt.

Antimon, besonders aber Arsenik, sind Ursache, dass der Flugstaub der Röstöfen silberhaltig ist, auch hat das letztere eine ähnliche Wirkung wie das Wismuth.

Die Beschaffenheit der nicht-metallischen Begleiter der Silbererze hat zum Theil nur einen mechanischen Einfluss, in sofern

z. B. Thon die Anquickmasse zähe, Schwerspath sie dicht macht, Kalk aber das Silberausbringen vermindert, dagegen durch seine zersetzende Wirkung auf die Chloride zugleich den Abgang an Eisen und Quecksilber verringert. Eine richtige Gattirung kalkhaltiger Erze mit quarzigen giebt die besten Resultate in jeder Hinsicht.

Zur Amalgamation eignen sich nach dem Angeführten nur diejenigen Silbererze, welche weder Kupfer noch Blei in einiger Menge enthalten. Da zwar reiche wie arme Erze sich mit gleichem Vortheil auf diese Weise entsilbern lassen, aber die Arbeit und die Menge der Zuschläge, insbesondere des Kochsalzes, mit dem Silbergehalt sich ändern, so pflegt man durch eine Gattirung im Grossen ein gleichförmiges Verfahren herbeizuführen.

Die Erze müssen ferner Schwefelmetalle, und zwar in hinreichender Menge, enthalten, da die beim Rösten entstehende Schwefelsäure aus dem Kochsalz das zur Chlorsilberbildung nöthige Chlor liefert. Durch eine vorläufige Probe (Rohsteinprobe), d. h. durch Schmelzen mit Glas, Borax und Kolophonium in einer Probirtute unter einer Decke von Kochsalz, mittelt man diesen Gehalt an Schwefelmetallen aus, wobei sich gezeigt hat, dass etwa 30 pCt. Rohstein die erforderliche Quantität von jenen anzeigen. Am besten ist unter ihnen Schwefelkies, weniger Kupferkies, und Blende wie Arsenikkies sind selbst nachtheilig. Fehlt es in den Erzen an Kies, so schlägt man Schwefelkies, Magnetkies, Vitriol oder Rohstein zu. Herrschen aber die kiesigen Erze vor, so wird ein Theil oxydirend vorgeröstet, so dass die Beschickung 22—26 pCt. Rohstein giebt.

Das Kochsalz ist ein sehr wichtiges Material für die Amalgamation, und um so besser, je reiner es ist. Von reinem Salze bedarf man 10—12 pCt. des Erzquantums.

Das Eisen, welches zur Zerlegung des Chlorsilbers dient, braucht man nicht, wie dies anfangs geschah, in Form von Feile anzuwenden; seine Wirkung ist bei grösseren Stücken eben so schnell und vollständig. In Freiberg schneidet man aus Stabeisen Würfel von 1 Kubikzoll, welche, um die Beschädigung der Fässer zu verhüten, an den Kanten und Ecken abgerundet sind. 100—110 Pfd. Eisen sind für jedes Fass erforderlich, müssen aber natürlich immer wieder ersetzt werden. Der Verbrauch (in Freiberg jährlich 80—90 Ctr.), welcher für 100 Theile Silber 60 Th. beträgt, mithin mehr, als zur Zerlegung des Chlorsilbers, kommt zum Theil auf Rechnung anderer Metalle, welche dadurch gefällt

und in das Amalgam gebracht werden, theils ist er eine Folge der auflösenden Wirkung des Säure- und Salzgehalts der Laugen.

Kupfer giebt ein viel reineres Amalgam, wirkt aber langsamer, ist theurer und entsilbert, selbst in grösserer Menge angewandt, nicht so vollständig wie Eisen.

Die in Freiberg zur Amalgamation kommenden Erze bestehen aus:

1. eigentlichen Silbererzen und gediegen Silber, in feinzertheiltem Zustande;
2. silberhaltigen Schwefelmetallen, die Schwefel- und Arsenikkies, Kupferkies, Fahlerz, Bournonit, Bleiglanz, Blende, Antimonglanz, auch Speiskobalt, Nickelkies u. s. w. sind, und $\frac{1}{5}$ des Ganzen bilden;
3. Gangarten, wie Quarz, Kalk-, Braun-, Schwer-, Flusspath, etwa $\frac{4}{5}$ des Ganzen.

Der Silbergehalt der aufbereiteten Erze ist = 0,05 – 0,8 pCt. ($1\frac{3}{4}$—28 Lth. im Ctr.)*).

Das Rösten. Nachdem das Erz, welches im Mittel 9 pCt. Feuchtigkeit enthält, mit 10 pCt. Kochsalz gemengt worden, wird die Beschickung in ungarischen Flammöfen bei Steinkohlenfeuer geröstet. Jede Röstpost ist = $4\frac{1}{2}$ Ctr., und wird von 5 zu 5 Stunden gewechselt. Im Anfang in der Periode des Anröstens (Anfeuerns) muss die immer etwas feuchte Masse fortdauernd gerührt werden, um die Bildung von Klümpern zu verhindern. Nachdem sie trocken geworden, wird sie nach der Länge des Heerdes zusammengeschoben, worauf der Arbeiter die zusammengeballten Parthieen mittelst eines an einem langen Stiel befestigten Hammers auf der Heerdsohle zerklopft. Nachdem das Ganze nun wieder gleichmässig ausgebreitet ist, beginnt das eigentliche Rösten bei stärkerem Feuer und fortgesetztem Umrühren, bis die Masse glüht, was nach 2 Stunden einzutreten pflegt. Da der verbrennende Schwefel viel Wärme entwickelt, so legt man in dieser Periode, welche das Abschwefeln heisst, kein neues Brennmaterial auf den Rost. Es entweicht viel schweflige Säure, auch arsenige Säure, die Masse wird feinpulverig, locker, was etwa 2 Stunden anhält, worauf die Gasentwicklung und das Glühen fast aufhört.

Es folgt nun das Gutrösten bei vermehrter Hitze; die Beschickung schwillt auf, es zeigen sich Dämpfe von Chlor, Eisen-

*) Ueber ihren Goldgehalt s. Gold.

chlorid, Chlorwasserstoffsäure u. s. w., welche auch nach ½ Stunden, wenn die Röstpost aus dem Ofen gezogen wird, noch nicht verschwunden sind. Würde man das Rösten länger fortsetzen, so würde weniger Silber ausgebracht werden, weil ein Theil Chlorsilber entweder wieder zersetzt oder geschmolzen, und dann in den Fässern viel schwerer reducirt wird.

Die Vorgänge bei dieser Arbeit sind im Früheren schon mehrfach erörtert, so dass es einer Wiederholung nicht bedarf*). Freilich gilt dies nur von der Rolle, die das Silber spielt. Das Schwefelsilber wird theils durch Chlor (freies oder aus Kupferchlorid sich abscheidendes) direkt zu Chlorsilber, theils aber durch Oxydation zu schwefelsaurem Silberoxyd, welches vom Chlornatrium zersetzt wird; das metallische Silber aber verwandelt sich gleichfalls theils durch Chlor, theils durch Chlorwasserstoff, theils durch Chlornatrium in Chlorsilber. Chlor und Chlorwasserstoffsäure sind die Resultate der Einwirkung der durch Oxydation aus den vorhandenen Schwefelmetallen entstehenden schwefelsauren Salze (aus Eisen, Kupfer und Zink) auf das Chlornatrium, theils ohne, theils mit Beihülfe von Wasserdämpfen. Ausserdem aber enthält die Röstbeschickung eine beträchtliche Menge Schwefeleisen, nebst den Sulfureten von Kupfer, Blei, Zink, Mangan und den Sulfiden von Antimon und Arsenik, gleichwie kleinere Quantitäten von Arsenikeisen (Nickel, Kobalt). Die Veränderungen, welche alle diese Körper beim Rösten erleiden, erklären sich aus dem Verhalten der einzelnen zum Sauerstoffe und zum Chlornatrium in der Glühhitze, worauf wir weiterhin**) specieller eingehen werden. Hier mag die Bemerkung genügen, dass nach dem Rösten die Metalle der Beschickung in folgender Form sich finden: Eisen als Oxyd, nebst etwas basisch schwefelsaurem und arseniksaurem Salz und basischem Chlorid. Mangan als Chlorür und Sulfat. Kupfer als Oxyd, etwas als Chlorür, noch weniger als Chlorid. Blei als Sulfat und basisches Chlorid. Zink als Oxyd. Nickel und Kobalt als Oxyde, Chloride und Arseniate. Antimon als Antimonsäure, in Verbindung theils mit antimoniger Säure, theils mit basischen Oxyden. Aehnlich Arsenik als Arseniate. Das Silber endlich ist grösstentheils in Chlorsilber übergegangen, wiewohl ein wenig Schwefelsilber unzersetzt geblieben, vielleicht auch

*) Die Bildung des Chlorsilbers ist zuerst von Lampadius nachgewiesen worden.

**) S. die Augustin'sche Silberextraction.

etwas antimon- und arseniksaures Silberoxyd entstanden ist. Natürlich enthält die Masse überdies schwefelsaures Natron, überschüssiges Chlornatrium und die erdigen Substanzen.

Durch das Rösten hat die Beschickung etwa 10 pCt. am Gewicht verloren, auch an Silber einige pCt. Ein Theil wird in dem Flugstaub der Condensatoren und Flugstaubkammern wiedergewonnen, mit denen jeder Röstofen versehen ist.

Dieser Flugstaub, welcher durch Rösten mit Kochsalz zu Gute gemacht wird, besteht aus Kohle, unveränderter Erzbeschikkung und enthält neben verschiedenen Salzen 3—4 Lth. Silber im Ctr. Nach Plattner, der ihn untersucht hat, befindet sich dieses Metall als antimonsaures Silberoxyd darin. Derselbe fand zugleich, dass, wenn man ein Gemenge von Rothgültigerz und Schwefelantimon unter einer Muffel röstet, sich fast Alles in antimonsaures Silberoxyd verwandelt. Glüht man 1 Theil Silber mit 4 Theilen antimonsaurem Antimonoxyd in gleicher Art, so erhält man eine röthlichgelbe Masse, welche gleichfalls antimonsaures Silberoxyd enthält, und die von Salpetersäure so unvollständig zersetzt wird, dass in dem unauflöslichen Rückstande noch 17 pCt. Silberoxyd bleiben. Das Antimon ist also die Ursache, dass sich ein Theil Silber oxydirt, und da antimonsaures Silberoxyd nicht durch Chlor, nur durch Chlorwasserstoffgas zersetzt werden kann, so ist dies eine Quelle des Silberverlustes*).

Das Durchwerfen, Sieben und Mahlen. Diese mechanischen Arbeiten sind für das Gelingen der Amalgamation sehr wichtig, da immer ein Theil der gerösteten Masse zusammengebacken und in Folge dessen nicht zersetzt ist. Die gröberen Theile werden deshalb gemahlen, und von neuem mit 2 pCt. Kochsalz geröstet.

Das Anquicken. So heisst diejenige Arbeit, bei welcher die Masse in Fässern mit Eisen behandelt und das Silber sodann durch Quecksilber amalgamirt wird. Die Fässer sind von Holz (eiserne haben sich nicht bewährt), im Innern 32 Zoll lang, am Boden 32, im Bauche 35 Zoll weit, mit vier eisernen Reifen gebunden und mit hölzernen Böden versehen, an welchen gusseiserne Scheiben liegen, die zugleich die Zapfen für die Lager enthalten. Mittelst eiserner Längsschienen und Schrauben sind diese Scheiben an den Fässern befestigt, und eine von ihnen ist gezahnt, damit sie dem Fasse die von der mit Stirnrädern ver-

*) Plattner in der B.- u. H. Ztg. 1855. Nr. 35.

sehenen Welle erhaltene Bewegung mittheile. Auch ist dafür gesorgt, dass jedes einzelne Fass angehalten werden kann, ohne die Bewegung der übrigen zu hemmen.

Zum Füllen und Entleeren der Fässer dient eine Spundöffnung im Bauche, in deren Spund für das Ablassen des Amalgams eine kleinere Oeffnung vorhanden ist.

Man bringt zunächst etwa 3 Ctr. Wasser ein, sodann 10 Ctr. Mühlmehl, welches mittelst einer Lutte und einem Zwillichsack aus der Höhe hineinfällt. Eisen (70—110 Pfd.) ist noch von der vorhergehenden Arbeit in dem Fasse enthalten. Durch langsames Umdrehen (14—16mal in der Minute) während zwei Stunden wird ein zäher Brei von der richtigen Consistenz gewonnen. Sodann lässt man durch ein Gerinne 5 Ctr. Quecksilber ein, und das Umdrehen, mit einer Geschwindigkeit von 20—22 Umgängen in der Minute, etwa 20 Stunden fortdauern. Hierbei steigt die Temperatur des Quickbreies um 4—8 Grad, und zwar um so mehr, je weniger Kalk in der Masse, je mehr Eisensalz darin und je wärmer die Luft ist. Nachdem 4 Stunden nach dem Quecksilberzusatz die Consistenz des Fässerinhalts nochmals untersucht, nöthigenfalls etwas Wasser nachgefüllt worden, und dieses Nachsehen 4 Stunden später wiederholt worden ist, werden die Fässer in Stillstand versetzt, mit Wasser ganz gefüllt, um dem Amalgam Gelegenheit zu geben sich zu vereinigen, und dann noch 2 Stunden langsam (8—9 Umgänge in 1 Minute) bewegt. Hierauf lässt man das Amalgam aus der kleineren Spundöffnung in einen ledernen Schlauch und durch diesen in einen grösseren Behälter fliessen, dann aber die Rückstände durch Oeffnen des grösseren Spundes in besondere Reservoirs (Waschbottige). Das Amalgam wird in Zwillichbeuteln mit den Händen ausgepresst. Das durchfliessende Quecksilber enthält 1—2 Loth Silber im Ctr., die bei seinem fortgesetzten Gebrauch nicht verloren gehen. Das ausgepresste Amalgam besteht aus 84—85 pCt. Quecksilber, 10 bis 12 Silber, 4—6 Kupfer, Blei, Antimon u. s. w. Kersten fand in einem festen Amalgam: 84,2 Quecksilber, 11,0 Silber, 3,5 Kupfer, 0,7 Antimon, 0,2 Zink, 0,1 Blei.

Ueber den chemischen Vorgang, die Zersetzung des Chlorsilbers und die Bildung des Amalgams, ist dem früher Gesagten nichts hinzuzufügen. Allein, da das Röstmehl, welches in die Fässer gelangt, Chlormetalle enthält, gleichwie Sulfate, welche beim Zutritt von Wasser durch das Chlornatrium zu Chloriden werden, so begreift man, dass manche derselben vom Eisen und

Quecksilber zersetzt werden müssen, und dass Kupferchlorid und Chlorblei insbesondere hier in Betracht kommen. Dadurch erklärt es sich, weshalb das Amalgam zuweilen reich an Kupfer und Blei ausfallen kann.

Das Ausglühen des Amalgams geschah lange Zeit auf Tellern unter einer Glocke, daher das Silber den Namen Tellersilber, Tellermetall führt. Es waren gusseiserne runde Teller mit Rändern, in der Mitte mit konischen Zapfen versehen, mittelst deren sie, auf durchlöcherte eiserne Platten gestützt, frei übereinander gestellt wurden. Ein eiserner Stab, unten in einen Dreifuss endigend, trug das Ganze, welches in einem eisernen Kasten, und dieser in einem hölzernen stand, in welchem fliessendes Wasser sich befand, das beide Kasten theilweise füllte. Auf die Teller legte man das Amalgam, stürzte eine gusseiserne Glocke darüber, welche auf dem Dreifuss ruhte, und mithin unter den Wasserspiegel reichte, so dass der innere Raum abgesperrt war. Mit Torf, zuletzt mit Holzkohlen, welche die Glocke umgaben, bewirkte man das Ausglühen, wobei die Quecksilberdämpfe sich im Wasser niederschlugen.

Die Glocken sind dem Zerspringen leicht unterworfen, auch lässt sich das Quecksilber nicht vollständig aus dem Silber entfernen, wenigstens nicht ohne Anwendung einer sehr starken Hitze, abgesehen von dem verhältnissmässig grossen Verbrauch an Brennmaterial, den diese Methode bedingt. Deshalb hat man auf Halsbrücke in späterer Zeit ein Ausglühen des Amalgams in eisernen Retorten eingeführt, die zuerst von Lampadius vorgeschlagen, von Müller verbessert wurden, und auch im Mansfeldischen zur Zeit der Amalgamation üblich waren. Es sind elliptische Cylinder, von etwa 1½ Ellen Länge, 16 Zoll Breite und 12 Zoll Höhe, welche in einem Ofen, auf Unterlagen ruhend, von der Flamme umspielt werden. Vorn wird das Amalgam in 4 gusseisernen Pfannen, deren jede 1 Ctr. fasst, eingelegt, worauf man die Oeffnung durch einen Deckel verschliesst, der lutirt und festgeschraubt wird. Hinten setzt sich der Cylinder in ein engeres schräg nach unten laufendes Rohr fort, welches durch ein Kühlfass geführt ist, damit sich die Quecksilberdämpfe verdichten, und das Metall in einer Vorlage gesammelt werden kann. Man heizt (mit Steinkohlen) so stark, dass das Silber in den Schalen schmilzt.

Das Tellersilber, oder überhaupt das Ausglühmetall, hat gewöhnlich ein poröses, knolliges oder knospiges Ansehen, ist an der Oberfläche am silberreichsten, enthält aber immer noch fremde

Metalle. Ist es reich genug an Silber, überhaupt sehr rein, so wird es nur fein gebrannt. Das ärmere und unreinere hingegen wird häufig auf dem Treibheerde mit Blei abgetrieben*).

Die Amalgamirrückstände, wie sie aus den Fässern kommen, enthalten noch feinzertheiltes Amalgam, und werden daher sammt der Flüssigkeit in Waschbottige gebracht, in denen sie durch senkrecht stehende Flügelwellen verwaschen werden. Man bringt die leichtere Masse in Sümpfe, und behandelt den schweren Schlamm in einem Fasse mit Quecksilber. Das angesammelte silberhaltige Quecksilber verbraucht man beim Anquikken, die beim Verwaschen des Uebrigen zuletzt bleibende schwerere Masse aber trocknet und glüht man, und giebt sie als Gekrätz an die Schmelzhütten ab, da sie noch etwa 7 Lth. Silber im Centner enthält. Das Amalgam der Rückstände (Waschbottigmetall) ist viel unreiner als das gewöhnliche. Er wird daher für sich ausgeglüht, und liefert sogenanntes Waschbottigrohmetall. (Eine Probe desselben, von Kersten untersucht, gab: 86,50 Kupfer, 11,98 Silber, 1,2 Eisen, 0,3 Antimon.) Es wird mit dem übrigen Silber zusammen raffinirt.

Die verwaschenen Rückstände werden mit der Lauge in Sümpfe abgelassen, damit sie sich zu Boden setzen. Sie enthalten noch $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{2}$ Lth. Silber im Ctr.**). Die Lauge, welche Chlornatrium, schwefelsaures Natron und andere Salze enthält, wird, nachdem sie sich in einem besonderen Bassin geklärt hat, in einer eigenen Siedeanstalt in bleiernen Pfannen concentrirt und in Fässern krystallisirt. Es schiesst schwefelsaures Natron (Glaubersalz, Quicksalz) in Krystallen an, welches man durch Ausfrieren im Winter noch vollständiger gewinnt. Die Mutterlauge sammt dem Pfannenstein, mit gebranntem Kalk vermischt, wird zur Trockniss abgedampft, und die Masse als Düngesalz an die Landwirthe verkauft.

Silber- und Quecksilberverlust bei der Amalgamation. Aus leicht erklärlichen Gründen ist die Grösse beider beständigen Schwankungen unterworfen. Der Silberverlust entsteht hauptsächlich durch die nicht ganz vollständige Entsilberung der Rückstände und wird auf 3—4$\frac{1}{2}$ pCt. des in die Arbeit gelangenden

*) Kersten fand, dass durch Ausglühen eines bleireichen Amalgams, welches sich an den eisernen Trögen festsetzt, eine Legirung von 21,58 Silber, 52,48 Blei, 15,20 Kupfer, 9,85 Eisen erhalten wird.

**) Analysen derselben von Kersten s. im Journ. f. prakt. Chem. Bd. 19. S. 118. Ueber ihren Gold- und Silbergehalt: Plattner in der Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1848. S. 628. u. ff.

Silberquantums geschätzt. Ausserdem geht durch Verflüchtigung beim Rösten, durch Verstäuben beim Sieben und Mahlen und auch beim Umschmelzen etwas Silber verloren, dessen Menge jedoch, da Flugstaub u. s. w. wieder verarbeitet werden, nur 2 bis 4 pCt. ausmacht, so dass der Gesammtverlust an Silber zwischen 5 und 9 pCt. beträgt, und geringer ist als bei Schmelzprozessen.

Von dem Quecksilber wird ein kleiner Theil in Chlorür verwandelt, und in dieser Form nicht durch Eisen reducirt. Bei weitem mehr zertheilt sich mechanisch zu den kleinsten Kügelchen oder Staub (zerschlägt sich), welche sich schwierig vereinigen lassen, und mit der Lauge und in den Rückständen fortgeschwemmt werden. Blei, Arsenik und andere unedle der direkten Amalgamation fähige Metalle tragen dazu in hohem Grade bei, so wie auch das Zerspringen der Glocken und Retorten eine Quelle von Verlusten ist. In Freiberg betrugen sie erfahrungsmässig (nach 5jährigem Durchschnitt) für jeden Ctr. Erz 1,41 Lth., oder für jede Mark Feinsilber 3,57 Lth., und 87 pCt. des verloren gehenden Quecksilbers werden durch die Rückstände und die Lauge veranlasst.

Zu den Vortheilen der Amalgamation im Gegensatz zu der Schmelzarbeit gehört ihre Einfachheit, Uebersichtlichkeit, das schnellere Ausbringen des Metalls, Ersparniss an Brennstoff und die Abwesenheit der für die Arbeiter schädlichen Bleidämpfe, wogegen sie, wie schon angeführt wurde, bei blei- und kupferhaltigen Erzen nicht passend ist.

b. Amerikanische Amalgamation.

Wie schon bemerkt, ist die in Mexiko und Südamerika übliche Methode die ursprüngliche, und hat erst in viel späterer Zeit zu der europäischen Anlass gegeben, welche selbstständig fortschritt und bald so vervollkommnet wurde, dass sie das amerikanische Verfahren, welches sich im Laufe der Zeit wenig verändert hat, bald weit hinter sich liess.

Die Amalgamation der Silbererze wurde von Bartolomeo de Medina in Mexiko im Jahre 1557 erfunden, und von Hernandez de Velasco 1561 in Peru eingeführt. Sie breitete sich bald so aus, dass 1562 schon 35 Amalgamirwerke in Mexiko im Betrieb standen. Durch die politischen Verhältnisse der spanisch-amerikanischen Kolonien lange dem Auslande unbekannt, wurde sie erst durch eine zu Ende des siebzehnten Jahrhunderts erschienene Schrift von Alonso Barba in Europa einigermaassen zu-

gänglich. A. von Humboldt (in seinem Essai politique sur la Nouvelle Espagne), Sonnenschmidt und Boussingault*) haben sie in neuerer Zeit specieller kennen gelernt, und Karsten**) hat die Theorie des Prozesses einer genaueren Prüfung unterworfen.

Diese Methode, wenn sie auch gegen die europäische durch weniger vollständige Entsilberung und durch einen ausserordentlichen Verbrauch von Quecksilber unvollkommen erscheint, ist dennoch für jene Länder sehr passend, weil sie fast gar kein Brennmaterial erfordert, welches dort meistens sehr selten und kostbar ist. Sie hat in den verschiedenen Gegenden ihre Modifikationen; im Folgenden ist als Muster zunächst das in Peru übliche Verfahren beschrieben.

Die Silbererze, welche in Amerika amalgamirt werden, bestehen aus gediegenem Silber, Silberglanz, Schwefelantimonsilber (Rothgültigerz, Fahlerz u. s. w.), etwas Chlorsilber u. s. w. Sie sind im Allgemeinen nicht reich, und enthalten oft nur 2—4 Lth. Silber im Ctr. Reichere Erze werden an vielen Orten der Schmelzung unterworfen.

Sie werden trocken gepocht, und dann auf einer Mühle (arrastre) mit Wasser fein gemahlen. Dies geschieht in einem gemauerten Bassin von 12 Fuss Durchmesser und 1—1½ F. Tiefe, dessen Boden (tasa des arrastres) mit harten Steinen gepflastert ist, und in dessen Mitte sich senkrecht ein Baum erhebt, der auf einer eisernen Unterlage ruht, und oben durch einen Querbalken gesteckt ist. Er trägt 2 F. über dem Boden 4 Querarme, von 2 hindurchgetriebenen Stangen gebildet, und an jedem von ihnen ist durch Riemen ein schwerer Stein befestigt. Diese sind so angebracht, dass, wenn der Baum durch an einen fünften Arm gespannte Maulthiere um seine Axe bewegt wird, sie successive den Boden des Behälters auf allen Punkten treffen. In 24 Stunden verwandelt man auf solche Art 6—8 Ctr. in einen sehr dünnen Schlamm, der ausgeschöpft, an der Luft etwas getrocknet, und dann, aber noch feucht, in den Amalgamirhof (patio) gebracht wird.

Dieser ist mit grossen Steinplatten belegt, auf welche das Erz in Haufen aufgestürzt wird. Geschieht das fernere Durcharbeiten

---

*) Ann. Chim. Phys. T. LI. p. 337. (Poggend. Ann. Bd. 32. S. 109.)

**) Der Amalgamationsprozess. Schriften d. K. Akad. der Wissenschaften zu Berlin v. J. 1828.

derselben durch Menschen, so enthalten sie 15—20 Ctr., und heissen montones, wird die Arbeit aber von Thieren verrichtet, so sind sie viel grösser, enthalten 800—1200 Ctr., und heissen tortas.

Auf die Oberfläche der Haufen streut man je nach dem Gehalt der Erze 1—5 pCt. derselben an Kochsalz, und mengt es, entweder durch Umschaufeln oder indem man Pferde 6—8 Stunden darauf herumtreibt, innig mit der Erzmasse.

Einige Tage später erfolgt die Incorporation (incorporacion), d. h. der Zusatz von Magistral und Quecksilber. Das Magistral ist ein Gegenstand von grosser Wichtigkeit für die Hütten; es besteht gewöhnlich aus Kupferkies, der in einem Ofen in Quantitäten von 1—2 Ctr. erhitzt wird, bis der Schwefel zu brennen anfängt, worauf man die Züge schliesst, und das Ganze bis zum folgenden Tage sich abkühlen lässt. Sein wirksamster Bestandtheil ist schwefelsaures Kupferoxyd, obwohl auch schwefelsaures Eisenoxyd darin enthalten ist. Wo keine Kupferkiese zu haben sind, röstet man Gemenge von Schwefelkies und Kupfererzen, oder man bezieht Kupfervitriol aus Europa. Die Menge des Magistrals ist im Allgemeinen schwer zu bestimmen, da es von ungleicher Beschaffenheit ist; ½—1 Pfd. für jeden Ctr. Erz ist ein gewöhnliches Verhältniss. Es wird ganz wie das Kochsalz der Masse beigemischt.

Der Vorgang hierbei, die Bildung von Kupferchlorid und Eisenchlorid, und die Erzeugung von Chlorsilber durch Reduktion derselben zu Chlorüren ist schon beim Chlorsilber und Schwefelsilber erörtert worden.

Vom Quecksilber nimmt man sechsmal so viel als der Silbergehalt beträgt, theilt dies Quantum in drei Theile, und fügt diese in drei Perioden den Haufen hinzu. Die Incorporation des ersten Drittels folgt sogleich nach dem Zusatze des Magistrals. Am folgenden Tage prüft der Amalgamirer (azoguero) die Masse, indem er eine kleine Menge in einer Schüssel verwäscht. Hat bei dieser Probe (tentadura) das Quecksilber ein schwach graues, fast mattes Ansehen, und vereinigt es sich leicht, so ist der Prozess gut im Gange. Ist es dagegen sehr zertheilt, sehr grau, so ist zu viel Magistral vorhanden, oder die Torta ist nach dem technischen Ausdruck zu heiss (caliente), was aber nicht wörtlich zu nehmen ist. Die Ursache jener Beschaffenheit des Quecksilbers ist dann eine grosse Menge Quecksilberchlorür, durch die Wirkung des Kupferchlorids entstanden. Durch Zusatz von Kalk verbessert

man diesen Zustand, indem derselbe das Kupferchlorid zerlegt. Wenn aber das Quecksilber sehr glänzend und flüssig erscheint, so fehlt es an Magistral, die Torta ist zu kalt (frio), weshalb dann ein grösserer Zusatz von jenem gegeben wird.

Nach 10—20 Tagen hat sich das Quecksilber in ein ziemlich festes fein zertheiltes Amalgam (limadura) verwandelt. Dann fügt man das zweite Drittel des Quecksilbers hinzu, und wechselt mit Durcharbeiten und ruhigem Liegenlassen der Tortas ab. Ist auch dies in Amalgam verwandelt, so folgt endlich die Incorporation des letzten Drittels. Ist dann die Amalgamation beendigt, wozu bisweilen 2—3 Monate gehören, so werden, um das steife Amalgam flüssig zu machen, noch für jeden Theil Silber 2 Th. Quecksilber hinzugemischt, das Bad (el baño), worauf das Ganze in die Waschanstalt (lavadero) gebracht wird, die aus grossen mit Zapflöchern versehenen Bottigen besteht, in denen senkrechte mit Schaufeln besetzte Axen sich umdrehen, und die mit Wasser gemengte Masse verwaschen wird. Nach dem Ablassen der leichteren Theile sammelt man das auf dem Boden liegende Amalgam, presst es in Zwillichsäcken scharf aus, und glüht es unter mit Wasser abgesperrten kupfernen Glocken.

Dass der grosse Quecksilberverbrauch (13 Th. für jeden Th. Silber) hauptsächlich daher rührt, dass bei dieser Methode das Chlorsilber direkt durch Quecksilber zerlegt wird, und das dabei sich bildende Quecksilberchlorür verloren geht, ist schon beim Chlorsilber erwähnt worden. Freilich hat schon im J. 1586 Carlos Corso de Leca die Mitanwendung von Eisenplatten vorgeschlagen, aber diese Abänderung ist wenig beachtet worden. Für jeden Theil Silber, den man ausbringt, rechnet man, dass 2 Th. Quecksilber verloren gehen.

Es ist sehr bemerkenswerth, dass man an manchen Orten auch ohne Magistral, blos mit Kochsalz und Quecksilber amalgamirt. Es scheint, dass dies der Fall ist, wenn die Erze hinreichend viel Schwefelverbindungen, vielleicht selbst schon schwefelsaure Metallsalze enthalten. Jene könnten während der Arbeit durch den Einfluss der Luft sich so weit oxydiren, dass die entstehenden Sulfate sich mit dem Kochsalz zu metallischen Chlorverbindungen umsetzen.

Wenn hie und da schwefelreiche Erze vor der weiteren Behandlung geröstet werden (jedoch stets ohne Kochsalz), so ist es klar, dass dann der Zusatz von Magistral fortfallen muss.

Die von Barba für die Amalgamation reicher Erze vorge-

schlagene Methode bestand darin, sie in kupfernen Kesseln successive mit Kochsalz, Magistral und Quecksilber zu reiben. Weil das Chlorsilber hierbei vom Kupfer reducirt wird, so gebraucht man weniger Quecksilber, ohne jedoch eine hinreichende Entsilberung zu erhalten. Dieses Verfahren ist, wie schon bemerkt, der Ausgangspunkt für die europäische Amalgamation in den Versuchen v. Born's gewesen.

Die Silberproduktion Mexiko's ist bekanntlich sehr bedeutend. Die Erze sind zwar im Durchschnitt nicht sehr reich, aber in grosser Menge vorhanden, und die Gegenden von Guanaxuato, Zacatecas, San Clemente, Pachuca und Fresnillo die berühmtesten. Auch hier bestehen sie aus gediegenem Silber, Schwefel- und Schwefelantimonsilber, begleitet von Schwefelkies, Blende, Arsenikkies und Bleiganz, eingewachsen in Quarz. Die reicheren Erze (metal negro) verschmilzt man, die ärmeren werden amalgamirt.

Unter den Amalgamirwerken Mexiko's ist la Sauceda, welches die Erze der berühmten Grube Veta grande in Zacatecas verarbeitet, ausgezeichnet, und von Lyon beschrieben worden*).

Domeyko, die Amalgamation in Chile: Ann. des Mines. XX. 255.

Lemuhot, die Amalgamation zu Potosi: Ann. des Min. V. Sér. XIII. (B.- u. H. Ztg. 1859.) Enthält neben der historischen, geognostischen, berg- und hüttenmännischen Beschreibung des weltberühmten Silberbergwerks ganz unrichtige theoretische Erörterungen des Amalgamationsprozesses.

Napier, die Amalgamation goldhaltiger Silbererze zu Guanaxuato: B.- u. H. Ztg. 1862.

Neue Theorie der amerikanischen Amalgamation: Ebendas. 1845.

Bowring, Verfahren der Zugutemachung von Silbererzen vermittelst der Elektricität und der Amalgamation in Mexiko. Uebersetzt von Dr. Burkart. (Hiernach wäre in den schwarzen Erzen oder Bränden, quemazones, von Pachuca ¾ des Silbers als Silberoxyd enthalten, in denen von Real del Monte sogar $\frac{9}{10}$. Diese Erze sollen eine Verbindung von Silber- und Manganoxyd enthalten.)

Einführung der europäischen Amalgamation zu Arivaca in Mexiko: Berggeist. 1860. Nr. 8.

Combinirte europäisch-amerikanische Amalgamation.

Zu Poullaouen in der Bretagne wird ein Theil der Erze von Huelgoat nach einem gemischten Verfahren amalgamirt. Die Erze bestehen aus gediegenem Silber, Glaserz und Hornerz in Quarz, Ocker und Letten. Nachdem sie aufbereitet worden, beschickt

*) Nach einer Bearbeitung von Kersten in Schweigg. Journ. Bd. 54. S. 1.

man 3600 Kilogr. mit 900 Kil. Wasser und 315 Kil. Magistral. Der Silbergehalt der Beschickung ist etwa 2 Lth. im Ctr. Das Magistral besteht aus Seesalz, welches, als nicht für den allgemeinen Verbrauch bestimmt, gesetzlich mit Alaun und Kupfervitriol gemischt ist, und Eisenvitriol. Es enthält 71,3 Chlornatrium, 17,3 Eisenvitriol, 11,4 Alaun, 0,24 Kupfervitriol. Das Ganze wird durch Schaufeln in einen gleichartigen Brei verwandelt, der nach und nach in 15 nebeneinanderstehende Kasten, und zwar durch 2 hölzerne Walzen gelangt, die über jedem Kasten angebracht sind, und von denen eine gedreht wird. Nach 15 Tagen ist die Bildung des Chlorsilbers vollendet, worauf man Wasser hinzufügt, und die Masse in die Amalgamirfässer bringt, deren jedes 720,5 Kilogr. so wie 40 Kilogr. Eisen und ebensoviel Quecksilber erhält. Das Amalgam wird unter eine hydraulische Presse gebracht, deren Boden aus Holz besteht, durch welchen sich das überflüssige Quecksilber hindurchdrückt. Das feste Amalgam wird in Mengen von 30 Pfd. in einer eisernen Retorte ausgeglüht. Die Entsilberung soll bis auf $\frac{1}{6}$ Lth. im Ctr. gehen, der Quecksilberverlust aber 1—8 Lth. auf 1 Ctr. Erz betragen*).

Die Silberextractionsmethoden.

Die Scheidung des Silbers vom Kupfer durch Saigerung oder durch Amalgamation ist in neuerer Zeit durch gewisse Prozesse verdrängt worden, bei welchen das Silber in Form einer auflöslichen Verbindung aus dem gerösteten Kupferstein extrahirt wird, weshalb man sie als Silber-Extractionsmethoden bezeichnet.

I. Methode von Augustin.

Das Prinzip dieser Methode ist die Löslichkeit des Chlorsilbers in den Auflösungen von Chlornatrium und anderen Chlormetallen, eine durch Wetzlar längst bekannte Thatsache (s. oben S. 362). Schon im Vorhergehenden wurde angeführt, von welchem Einfluss dieses Verhalten auf die Amalgambildung bei jeder Art der Amalgamation sei.

Frischgefälltes Chlorsilber löst sich in einer concentrirten heissen Auflösung von Kochsalz in nicht unbedeutender Menge auf; geschmolzenes ist weit schwerer darin löslich. Durch Verdünnung scheidet es sich theilweise wieder aus. Es entsteht hierbei keine chemische Verbindung beider Chloride im engeren Sinne

*) S. Berg- und Hüttenm. Ztg. 1843. 1856. 1859.

des Werts, denn beide sind isomorph; es ist nichts als eine isomorphe Mischung, wie eine solche auch in gleicher Art das Kupferchlorür eingeht.

Die Augustin'sche Silberextraction bedingt also, gleichwie die Amalgamation, die möglichst vollständige Verwandlung des Silbers in Chlorsilber, und dieser Zweck wird hier auf dieselbe Art, nämlich durch Rösten mit Kochsalz, erreicht. Plattner hat durch eine Reihe von Versuchen das Verhalten der hierbei in Betracht kommenden Metalle und ihrer wichtigsten Verbindungen beim Rösten mit Kochsalz bei Gegenwart von Luft (und Wasserdämpfen) ermittelt*).

Metallisches Silber verwandelt sich theilweise in Chlorsilber; der wässerige Auszug der Röstprobe reagirt in Folge eines Gehalts an Natron und kohlensaurem Natron stark alkalisch.

Arsenikmetalle werden durch das Rösten zu basisch arseniksauren Salzen; das Chlornatrium scheint ohne Wirkung zu sein.

Schwefelmetalle werden zunächst in Oxyde und Sulfate verwandelt, und gehen sodann durch die Wirkung des Chlors und der Chlorwasserstoffsäure, welche aus der Aktion der freiwerdenden Schwefelsäure auf das Chlornatrium entstehen, zum Theil in Chlormetalle über.

Metalloxyde. Einige erleiden keine Veränderung, wie z. B. Zinkoxyd. Andere werden theilweise zu Chloriden; so z. B. giebt Kupferoxyd nur wenig Kupferchlorid; Bleioxyd verwandelt sich in basisches Chlorblei, wobei der Auszug der Röstprobe stark alkalisch reagirt; Antimonsäure und ihre Verbindung mit antimoniger Säure bilden wenig flüchtiges Antimonchlorid.

Metallsalze. Sie schmelzen mit dem Kochsalz zusammen. Schwefelsaures Eisenoxyd giebt Eisenchlorid und Oxyd; schwefelsaures Manganoxydul wird zu Manganchlorür und Oxydoxydul; schwefelsaures Zinkoxyd giebt Chlorzink; schwefelsaures Bleioxyd verwandelt sich theils in flüchtiges Chlorblei, theils in basisches Chlorblei; schwefelsaures Kupferoxyd liefert Kupferchlorid, welches in der Hitze theilweise zu Chlorür wird; schwefelsaures Silberoxyd schmilzt ebenfalls mit Chlornatrium zu einer Masse, welche Chlorsilber und schwefelsaures Natron enthält; auch antimon- und arseniksaures Silberoxyd scheinen sich analog zu verhalten.

---

*) Röstprozesse. S. 277.

Wenn in solchen Fällen ein Chlormetall sich verflüchtigt, so wird dasselbe durch die Wasserdämpfe der Luft zum Theil in Oxyd verwandelt, während Chlorwasserstoffsäure entweicht.

Gewisse flüchtige Chloride, insbesondere die des Kupfers und Eisens, geben in der Hitze an Silber, an Schwefel- und Arsenikmetalle Chlor ab, und verwandeln sich in Chlorüre. Alle flüchtigen Chloride wirken in der Glühhitze auf gewisse schwefelsaure (arsenik- und antimonsaure) Metallsalze und veranlassen eine weitere Bildung von Chloriden.

Es ist bei derartigen Röstprozessen nicht gleichgültig, ob man das Röstgut gleichzeitig mit Kochsalz röstet, oder ob man dasselbe zuvörderst oxydirend röstet, und dann erst das Kochsalz hinzufügt und das Erhitzen fortsetzt. Das letztere wird sich dann empfehlen, wenn Substanzen vorhanden sind, welche sich beim Rösten an und für sich verflüchtigen, mithin beseitigt werden können, ohne einen Theil Kochsalz zur Bildung von Chloriden unnöthigerweise in Anspruch zu nehmen. Weit wichtiger noch ist aber dieses Verfahren, wenn es sich darum handelt, gewisse Metalle nicht als Chloride, sondern als Oxyde nach beendigtem Rösten zu erhalten. Dies gilt besonders vom Eisen, mehr aber noch vom Kupfer. Enthält die Beschickung wenig Kupfer, so mag man das Kochsalz sofort hinzusetzen; nur ein sehr geringer Theil wird als Chlorkupfer nach beendigtem Rösten vorhanden sein. Ist aber Kupfer der Hauptbestandtheil der Beschickung, wie in silberhaltigen Kupfersteinen, welche der Extraction unterworfen werden sollen, deren Kupfergehalt also zu Gute gemacht werden muss, so geht der Zweck des Röstens mit Kochsalz dahin, nur das Silber in Chlorsilber, das Kupfer (und Eisen) aber als Oxyd zu erhalten; die Bildung von Chlorkupfer ist also zu vermeiden, und dies geschieht dadurch, dass man die Masse zuvörderst für sich röstet, d. h. das Kupfer (und Eisen) oxydirt, und dann erst das Kochsalz hinzufügt, welches um so weniger auf diese Oxyde wirkt, als der Wassergehalt der Ofengase der Bildung von Chlorkupfer (und Chloreisen) entgegenwirkt.

Plattner hat dies Verfahren bei Kupfersteinen, die nach der Methode von Augustin extrahirt werden sollen, ausführlich beschrieben*), und den Einfluss hervorgehoben, den gewisse Bestandtheile der Steine, vor allem das Blei, auf das Gelingen der Entsilberung ausüben. Denken wir also eine aus den Sulfureten

*) A. a. O. S. 284.

von Eisen, Kupfer und Silber bestehende feinzertheilte Masse, welche im Flammofen 1. oxydirend und sodann 2. mit Kochsalz (chlorirend) geröstet wird, wobei das oxydirende Rösten in a. Vorrösten und b. Todtrösten zerfällt, so wird das Steinmehl nach Beendigung des oxydirenden Röstens aus Eisenoxyd, Kupferoxyd, etwas schwefelsaurem Kupferoxyd, aus schwefelsaurem Silberoxyd und etwas metallischem Silber bestehen, auf welche in der zweiten Hauptperiode das Kochsalz seine Wirkung ausübt. War aber das Todtrösten nicht vollständig, d. h., enthält die Masse noch eine beträchtliche Menge schwefelsaures Kupferoxyd, so bemerkt man beim Gutrösten (d. h. nach dem Zusatz des Kochsalzes) die Bildung von Chlorkupfer, welches sich durch einen stechenden Geruch und durch violette Färbung der Flamme zu erkennen giebt. Je mehr Chlorkupfer aber sich verflüchtigt, um so mehr Chlorsilber wird dadurch mit fortgeführt, und wenn die Masse später ausgelaugt wird, und die Lauge Chlorkupfer enthält, so wird das Cementsilber durch Abscheidung von basischem Kupferchlorid verunreinigt.

Allein viele Kupfersteine enthalten Blei, Zink und Antimon, und die Gegenwart dieser Metalle ist für die Entsilberung durch Extraction ein grosses Hinderniss. Das Blei führt beim Todtrösten ein Sintern und Schmelzen des Röstguts herbei, und befördert den Verlust an Silber in auffälliger Weise. So fand Plattner*), dass beim schwachen Glühen eines Gemenges von Kupferoxyd, Chlorblei und Chlorsilber in einem feuchten Luftstrom sich ein zu $\frac{2}{3}$ aus Chlorblei und $\frac{1}{3}$ aus Kupferchlorid bestehendes Sublimat bildet, welches 3,4 pCt. Chlorsilber enthielt; ja selbst in weiterem Abstande von der Masse setzt sich noch Chlorkupfer ab, worin sich 1,7 pCt. Silber fanden. Bleibt schwefelsaures Bleioxyd in der gerösteten Masse, so wird dasselbe beim Auslaugen durch das Chlornatrium zersetzt, und Chlorblei mengt sich dem Cementsilber bei. In ähnlicher Art schädlich wirkt der Gehalt der Kupfersteine an Zink und Antimon.

So wenig also das Verfahren von Augustin für derartige unreine Kupfersteine anwendbar ist, so gute Resultate hat man bei der Entsilberung reiner Kupfersteine erhalten, und giebt den Verlust an Silber (einschliesslich des in den Rückständen enthaltenen) zu 6 pCt. an.

So lange die Methode im Mansfeldischen im Gebrauch war,

*) Dessen Röstprozesse. — Auch: B.- u. H. Ztg. 1854. Nr. 16.

verfuhr man folgendermaassen: Der möglichst fein gepochte und gemahlene Kupferstein wird ohne alle Zusätze in Doppelröstöfen geröstet, wobei man erst zuletzt 2 (nach anderen Angaben 6) pCt. Kochsalz darauf wirft, und sorgfältig umrührt*). Er kommt dann noch heiss in hölzerne Bottige, in denen er mit einer durchlöcherten Holzplatte bedeckt, und mit heisser gesättigter Salzlösung ausgelaugt wird, was bei 12 Ctr. in 14 Stunden geschieht. Die silberhaltige Flüssigkeit fliesst durch einen oberen durchlöcherten Boden und Hahn ab, und wird so lange durch neue Salzlösung ersetzt, bis ein Tropfen auf einem Kupferblech kein Silber mehr niederschlägt. Sie passirt alsdann eine Reihe von Fässern, die mit Cementkupfer gefüllt sind, wodurch sich das Silber vollständig niederschlägt, ein Aequivalent von Kupfer aber auflöst, welches in ähnlichen Apparaten wiederum durch Eisen ausgeschieden wird. Zuletzt lässt man sie an der Luft stehen, wodurch viel basische Eisensalze sich niederschlagen, concentrirt sie durch Eindampfen, worauf schwefelsaures Natron anschiesst, oder zerlegt sie durch Chlorcalcium, und fügt ihr dann Kochsalz zum neuen Gebrauch hinzu.

Grützner, die Augustinsche Silberextraction. Freiberg 1851.

Ueber ihre Ausführung im Mansfeldischen: Lan in den Ann. des Min. IV. Sér. XX. (B.- u. H. Ztg. 1852. Nr. 25.) Kotschubey: B.- u. H. Ztg. 1856. Nr. 12.

Marcus, die Ausführung dieser Methode zu Tajova bei Neusohl in Ungarn: B.- u. H. Ztg. 1852. Nr. 1—6.

2. Methode von Ziervogel.

Im J. 1825 versuchte man auf Saigerhütte bei Hettstädt, woselbst das Mansfelder Schwarzkupfer bis dahin ausschliesslich durch Saigerung entsilbert wurde, aus dem Kupferstein durch die Methode der europäischen Amalgamation das Silber abzuscheiden, und das Gelingen dieser Versuche gab Anlass, das Amalgamirwerk zur Gottesbelohnung zu errichten, wo dann seit 1832 dieser Prozess im Grossen ausgeführt wurde, während die Saigerung fast ganz aufhörte. Sorgfältige Beobachtungen und Versuche in Bezug

*) In der letzten Zeit hat man angefangen, eine Post = 442 Pfd. Kupfersteinmehl fast todt zu rösten, und dann 232 Pfd. sogenanntes Kühlmehl so schnell wie möglich darauf zu bringen und auszubreiten. Dieses Kühlmehl wird bereitet, indem Kupfersteinmehl gut geröstet, und 232 Pfd. desselben nach dem Erkalten mit 6 Pfd. ($\frac{9}{10}$ — 1 pCt.) Kochsalz gemischt werden. Man hat bemerkt, dass auf diese Weise die Bildung des Chlorsilbers am vollständigsten gelingt.

auf das Rösten der Kupfersteine mit Kochsalz führten Augustin seit dem J. 1840 auf die im vorigen Abschnitt geschilderte Extraction des Chlorsilbers durch eine heisse concentrirte Kochsalzlösung. Kaum hatte man indessen durch Versuche im Grossen die Vorzüge dieses Verfahrens vor der Amalgamation erkannt, als Ziervogel eine noch einfachere Art der Silberextraction in Vorschlag brachte, und diese hat denn, nachdem die Entsilberung im J. 1846 nach allen drei Methoden, während 1847 und 1848 aber nur nach den beiden Extractionsmethoden vergleichend geprüft worden war, so entschieden den Vorrang behauptet, dass sie seit 1849 einzig und allein in Anwendung gekommen ist.

Das Wesen der Extraction nach Ziervogel besteht darin, dass man durch einfaches Rösten das Schwefelsilber des Kupfersteins in schwefelsaures Silberoxyd, das Schwefelkupfer und die übrigen Schwefelmetalle aber in Oxyde verwandelt, und sodann durch Wasser das Silbersalz auszieht, dessen Silber man durch Kupfer niederschlägt.

Wie aus dem Verhalten der Schwefelmetalle beim Rösten bekannt ist (S. 24), verwandeln sich die Sulfurete von Kupfer und Eisen in Gemenge von Oxyden und Sulfaten, von denen die letzteren später in stärkerer Hitze sich zersetzen und dann gleichfalls Oxyde hinterlassen. Das Eisen liefert schwefelsaures Eisenoxydul und schwefelsaures Eisenoxyd, aber jenes verwandelt sich sehr bald gleichfalls in basisch schwefelsaures Eisenoxyd, welches seine Säure verhältnissmässig leicht und zum Theil sogar unzersetzt verliert, weil das Eisenoxyd zu den schwachen Basen gehört. Das Kupfer liefert schwefelsaures Kupferoxyd, welches in der Glühhitze sich gleichfalls mit Hinterlassung von Kupferoxyd zerlegt. Da jedoch das Kupferoxyd als Monoxyd eine viel stärkere Basis als das Eisenoxyd ist, so liegt die Zersetzungstemperatur des schwefelsauren Kupferoxyds weit höher, der Art, dass dabei die Schwefelsäure selbst in schweflige Säure und Sauerstoff zerfällt.

Erhitzt man ein Gemenge der Sulfate von Eisen und Kupfer mit gehöriger Vorsicht, so erhält man einen Rückstand, welcher mit Wasser eine eisenfreie Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd liefert, während alles Eisen als Oxyd zurückbleibt. In ähnlicher Art verhalten sich die Sulfate des Eisens neben den Sulfaten anderer Monoxyde, z. B. derer von Manganoxydul, Zinkoxyd, Nickel- und Kobaltoxyd; durch vorsichtiges Calciniren erhält man dieselben unzersetzt und in Form eisenfreier Lösungen.

Schwefelsilber an und für sich verwandelt sich beim Rösten in ein Gemenge von schwefelsaurem Silberoxyd und metallischem Silber. Bei metallurgischen Röstprozessen hat man es jedoch niemals mit reinem Schwefelsilber, sondern mit einem Haufwerk zu thun, in welchem die Sulfurete des Eisens und Kupfers bei weitem vorherrschen; die beim Rösten derselben an und für sich frei werdende und die (nach S. 27) aus der schwefligen Säure sich bildende Schwefelsäure verwandelt das metallische Silber in der Hitze in schwefelsaures Silberoxyd, so dass das ursprüngliche Schwefelsilber fast vollständig in dieses Salz übergeführt wird. Durch Glühhitze zersetzt sich auch das schwefelsaure Silberoxyd, und zwar in metallisches Silber, schweflige Säure und Sauerstoff, allein die dazu nöthige Temperatur liegt noch höher als diejenige, bei welcher das schwefelsaure Kupferoxyd sich zerlegt. Der Grund liegt darin, dass das Silberoxyd eine sehr starke Basis ist (vgl. S. 361), die in dieser Beziehung an die Alkalien und alkalischen Erden erinnert.

Erhitzt man ein Gemenge der Sulfate von Kupferoxyd und Silberoxyd mit der gehörigen Vorsicht, so erhält man eine Masse, welcher durch Wasser alles Silber in Form des schwefelsauren Salzes entzogen wird, während silberfreies Kupferoxyd zurückbleibt. Da auch die salpetersauren Salze beider Metalle eine ebenso verschiedene Zersetzungstemperatur haben, so bedient man sich dieses Verfahrens, um aus kupferhaltigem Silber reine Silbersalze darzustellen.

Die Entsilberung von Kupfersteinen nach der auf dieses Verhalten des Silbersulfats gegründeten Methode von Ziervogel hat ihren Schwerpunkt in dem Rösten des Steins, welches mit grösster Vorsicht so geleitet werden muss, dass kein schwefelsaures Kupferoxyd unzersetzt bleibt, und andererseits noch kein Antheil von schwefelsaurem Silberoxyd sich zersetzt hat.

Natürlich ist es ganz unmöglich, eine grössere Röstbeschickung in allen ihren Theilen auf einen und denselben Punkt zu erhitzen; stets wird man bei aller Sorgfalt finden, dass einzelne Theile entweder zu wenig oder zu stark erhitzt worden sind. Da es nun bei dem relativ hohen Werth des Silbers darauf ankommt, dieses Metall möglichst vollständig auszubringen, so begeht man einen geringeren Fehler, wenn man die Temperatur etwas zu niedrig hält; dann bleibt noch etwas schwefelsaures Kupferoxyd unzersetzt, allein es ist für die Fällung des Silbers von keinem Nachtheil, wenn die Flüssigkeit noch etwas Kupfersalz enthält, und

man gewinnt sogar dieses Kupfer, nach Abscheidung des Silbers, durch Eisen.

Das Rösten erfolgt in Doppelröstöfen, die mit einem System von Flugstaubkammern in Verbindung stehen*). Der obere Heerd dient zum Vorrösten (Abschwefeln), der untere zum Gutrösten. Auf jenen bringt man eine Röstpost, d. h. 497 ℔ Spursteinmehl und etwa 50 ℔ reicher Rückstände aus den Entsilberungsbottigen, und lässt sie unter zeitweiligem Krahlen und Wenden etwa 4¾ Stunden daselbst, worauf man 20 ℔ Braunkohlenklein beimengt, und nach etwa ¼ Stunde, wenn die Flamme erloschen ist, das Ganze auf den unteren Heerd bringt.

Der Zusatz von Braunkohle hat offenbar den Zweck, die Zersetzung der Sulfate von Eisen und Kupfer zu beschleunigen; die Kohle zerlegt die Schwefelsäure, und es entweichen Kohlensäure (oder Kohlenoxyd) und schweflige Säure.

Das Gutrösten auf dem unteren Heerd zerfällt in zwei Perioden, deren erste, die Oxydationsperiode, etwa zwei Stunden dauert, und wobei das Röstgut ohne Feuerung, zuerst bei geschlossener, dann bei geöffneter Zugklappe, nur durch die vom vorhergehenden Todtrösten noch glühenden Ofenwände erhitzt wird. In dieser Zeit vollendet sich die Oxydation noch vorhandener Theile von Schwefelmetallen zu Oxyden und Sulfaten. Nach Ablauf dieser Periode beginnt das Todtrösten, wobei mit grosser Vorsicht gefeuert wird, was 3—3½ Stunden erfordert, so dass der ganze Röstprozess etwa 10 Stunden dauert. In der letzten Stunde nimmt man Proben, und wenn dieselben das Maximum der Bildung von schwefelsaurem Silberoxyd zu erkennen geben, zieht man die Masse sofort aus dem Ofen.

Nach Steinbeck liegt die Temperatur des oberen Heerdes zwischen dem Schmelzpunkt des Antimons und Zinks (also ungefähr bei 425°), und beträgt auf dem unteren am Schluss der Arbeit etwa 750—770°.

Derselbe hat durch Untersuchung von Proben der Röstmasse während des Röstens die Veränderungen verfolgt, welche die einzelnen Schwefelmetalle des Kupfersteins erleiden. Es ergab sich, dass das Silber erst in der Periode des Todtröstens als schwefelsaures Silberoxyd auftritt (vgl. das S. 416 Gesagte), dass das Maximum des letztern also am Schluss der Arbeit vorhanden ist.

---

*) Ihre Construktion und das mechanische Detail der Arbeit s. in den weiterhin angeführten Schriften.

Vom Kupfer werden im Maximo 11,5 pCt. in schwefelsaures Kupferoxyd verwandelt, und dies fand gegen das Ende des Vorröstens statt. Vom Eisen fanden sich in der Mitte des Vorröstens 4,5 pCt. als Maximum in schwefelsaures Eisenoxydul verwandelt.

Steinbeck hat auch das Verhalten der übrigen Metalle, welche in kleinerer Menge in dem Mansfelder Kupferstein vorkommen, Zink, Mangan, Nickel und Kobalt, in gleicher Art verfolgt.

Der Mangangehalt findet sich zu Ende des Vorröstens vollständig als schwefelsaures Manganoxydul vor. Vom Zink sind höchstens 85 pCt. in Sulfat verwandelt, und zwar fällt die Bildung dieses Maximums mit der des Eisensalzes zusammen. Letzteres gilt auch vom Nickel (Kobalt), von dem dann 31—32 pCt. als schwefelsaures Salz in der Masse vorhanden sind.

Das Schwefelkupfer scheint beim Vorrösten neben dem Sulfat zunächst Kupferoxydul zu geben, welches später in Kupferoxyd übergeht. Nach Steinbeck sind in der Mitte jener Periode 43,5 Th. des Metalls in Form von Oxydul in der Masse; weiterhin nimmt seine Menge jedoch rasch ab, und schon zu Anfang des Todtröstens ist es ganz verschwunden.

In dem todtgerösteten Kupferstein, welcher demnächst mit Wasser ausgelaugt wird, sind von 100 Th. Metall folgende Mengen in Form löslicher Sulfate enthalten:

Silber	91,7	pCt.
Mangan	84,3	"
Zink	25,2	"
Kobalt	5,7	"
Nickel	4,8	"
Kupfer	0,47	"
Eisen	0	"

Die Röstbeschickung, an welcher die vorstehenden Resultate erhalten wurden, enthielt nach der Analyse von Steinbeck:

Schwefel	19,326	
Kupfer	58,006	
Eisen	9,182	
Blei	2,480	
Silber	0,2735	(0,2856 durch Cupellation)
Zink	4,312	
Nickel	0,439	
Kobalt	0,836	
Mangan	0,153	
Unlösliches	1,084	
	96,0915	

Der Verlust ist Sauerstoff, und da die Beschickungspost aus 83,1 pCt. Kupferstein und 16,9 pCt. ausgelaugten Rückständen bestand, deren Metalle fast gänzlich als Oxyde darin enthalten sind, so berechnet Steinbeck, indem er 83,1 pCt. jedes einzelnen Metalls als Schwefelmetall in Ansatz bringt, die Zusammensetzung der Röstbeschickung zu:

Kupfersulfuret	60,385
Kupferoxyd	12,274
Eisensulfuret	11,992
Eisenoxyd	2,216
Bleisulfuret	2,379
Bleioxyd	0,451
Silbersulfuret	0,2726
Silber, metall.	0,0482
Zinksulfuret	5,347
Zinkoxyd	0,907
Mangansulfuret	0,201
Manganoxydoxydul	0,035
Nickelsulfuret	0,563
Nickeloxyd	0,094
Kobaltsulfuret	1,068
Kobaltoxyd	0,179
Unlösliches	1,084
	99,5138

Unter der Voraussetzung, dass die Beschickung 0,2856 pCt. Silber und 58,006 pCt. Kupfer enthält, kommen auf 1 Th. Silber in derselben 203 Th. Kupfer, oder letzteres würde, falls man es, ohne es zu entsilbern, frei von allen übrigen Metallen ausbringen könnte, 0,4902 pCt. Silber enthalten.

Nach anderen Angaben enthält der Kupferstein, welcher den grössten Theil der Beschickung ausmacht, im Ctr. 72—75 ℔ Kupfer und 14—16 Lth. Silber*).

Ein wesentlicher Theil der Röstöfen sind die Flugstaubkammern, denn in ihnen sammelt sich ein nicht unbedeutendes Quantum Flugstaub, der, wie in allen ähnlichen Fällen**), silberhaltig ist. Nach Steinbeck kommen darin auf 100 Th. Kupfer

*) Den Ctr. zu 100 ℔ und das ℔ zu 30 Lth. berechnet, macht dies 72—75 pCt. Kupfer und im Mittel 0,5 pCt. Silber, oder auf 1 Th. Silber 144—150 Th. Kupfer. Der Silbergehalt wäre hiernach doppelt so gross.

**) Vgl. S. 401.

in den Füchsen 0,785 Th. Silber
„ „ Kammern 0,384 „ „
„ „ Zügen 0,348 „ „

oder auf 1 Th. Silber 128—260—288 Th. Kupfer. Da nun, wie wir sahen, in der Beschickung auf 1 Th. Silber 203 Th. Kupfer enthalten sind, so sieht man, dass der Flugstaub nicht blos aus mechanisch fortgerissenen feinen Theilen der Beschickung besteht, sondern dass er — und namentlich der silberreichere aus den Füchsen — Silber als solches enthält, welches mechanisch und chemisch fortgeführt worden war.

Dieser Flugstaub enthält zugleich, wie Th. Böttger gefunden hat, eine nicht unbeträchtliche Menge Selen, welches man jetzt aus ihm abscheidet*). Nach Kemper**) soll der Selengehalt ungefähr 9 pCt. betragen, ohne Zweifel ist derselbe aber an verschiedenen Stellen sehr verschieden.

Das Auslaugen des gerösteten Kupfersteins erfolgt in Laugbottigen durch Wasser von 70—80°, und Cementirlauge, der man ein wenig Schwefelsäure zusetzt; die Lauge klärt sich hierauf in besonderen Abklärgefässen und gelangt dann in eine Reihe Fällfässer, welche Kupferstäbe enthalten. Nach Ausfällung des Silbers gelangt sie in ein Reservoir, und dient als Zusatz zum Auslaugen so lange, bis sie für diesen Zweck zuviel Kupfervitriol enthält. Durch Eisen schlägt man alsdann das Kupfer nieder.

Das Cementsilber wird in hölzernen Gefässen gewaschen, zusammengepresst und getrocknet. Es soll einen Feingehalt von 270 Grän haben, d. h. 93,75 pCt. Silber enthalten. Es wird in Quantitäten von 1500—2500 Mark im Gasflammofen feingebrannt (s. Feinbrennen), wodurch sein Feingehalt auf 281—282 Grän, d. h. auf 97,57—97,92 pCt. erhöht wird.

Steinbeck berechnet, dass von 100 Th. Silber, welche in der Beschickung ursprünglich enthalten sind,

91,74 pCt. als Sulfat ausgelaugt werden,
7,06 „ im Flugstaub,
1,20 „ in den Rückständen bleiben.

Bei gut geleiteter Arbeit dürfen die letzteren auf 1 Ctr. Kupfer höchstens $\frac{3}{4}$—1 Lth. Silber enthalten (1 Th. Silber gegen 3000 bis 4000 Th. Kupfer).

Wir haben schon früher (S. 302) angeführt, wie die entsil-

*) Giseke im Arch. d. Pharm. Bd. 140. S. 298.
**) Ebendas. II. Reihe. Bd. 101. S. 25.

berten Rückstände auf Schwarzkupfer verschmolzen werden, und (S. 316) wie man dasselb ein Gaar- und Raffinatkupfer verwandelt.

Welche Fortschritte die Entsilberung des Kupfers im Mansfeldischen gemacht hat, kann man einigermaassen aus den vorhandenen Angaben ersehen. Während v. Kobell im Gaarkupfer aus älterer Zeit 0,130 pCt. Silber fand (S. 318), giebt man jetzt

im Schwarzkupfer	0,030	pCt.
„ Gaarkupfer	0,028	„
„ Raffinatkupfer	0,026	„

Silber an. Aber auch die Extraction nach Ziervogel hat seit der ersten Zeit ihres Bestehens sich wesentlich vervollkommnet, insofern der Silbergehalt des Gaarkupfers nach Vogtel

1849	0,050	pCt.
1852	0,033	„
1856	0,024	„
1861	0,0215	„

betrug.

Literatur.

Ueber den Mansfelder Hüttenbetrieb im J. 1854: Ztschr. f. d. B.-, H.- u. Salinenwesen im Pr. Staat. Bd 3. (B.- u. H. Ztg. 1856. Nr. 22. 23.)

C. M., Notizen über den Mansfelder Hüttenprozess: B.- u. H. Ztg. 1861. Nr. 50.

Dr. Steinbeck, chemisch-analytische Untersuchungen üder die Veränderungen, welche der Mansfelder Kupferstein bei seiner Röstung behufs Entsilberung durch die Ziervogel'sche Extractionsmethode erleidet. Inaugural-Dissertation. Halle 1862.

Ueber die Anwendung der Z. Extraction in Schemnitz: Oester. Zeitschr. 1857. Nr. 43.

3. Anderweitige Extractionsmethoden.

Methode von Gurlt. Sie besteht in einer Modification des Verfahrens von Augustin, insofern Kupfererze und Steine in rotirenden Fässern mit Kochsalz und Kupferchlorid (Magistral) behandelt werden*).

Markus**) röstet Silbererze mit Schwefelkies in Wasserdämpfen, befeuchtet die Masse mit einer Auflösung von Kochsalz und Kupferchlorid, erwärmt, glüht schwach und extrahirt zuletzt mit Wasser und Kochsalzlösung.

Patera hat zu Joachimsthal die Entsilberung vermittelst unterschwefligsauren Natrons versucht, welches Chlorsilber

---

*) B.- u. H. Ztg. 1851. S. 692.

**) Ebendas. 1856. Nr. 31.

viel leichter und reichlicher auflöst als Chlornatrium, und wobei zugleich die Gewinnung von Nickel und Kobalt in Betracht kommt*).

Das Feinbrennen des Silbers.

Weder das durch Abtreiben noch das durch die Amalgamation gewonnene Silber ist rein genug, um ohne weiteres angewendet zu werden. Die Operation des Umschmelzens, der es unterworfen wird, nennt man das Feinbrennen.

a. Feinbrennen auf dem Test. Obwohl beim Abtreiben ein reineres Silber erhalten werden könnte, wenn man das Metall noch mehrere Stunden im Heerde erhielte, so sind doch der Silberverlust und die Kosten für Brennmaterial und Arbeitslohn Ursache, dass das Treiben gewöhnlich schon früher unterbrochen wird. Die weitere Abscheidung des Bleis, Kupfers u. s. w. ist eine Fortsetzung der Treibarbeit auf kleinen Heerden, sogenannten Testen, wobei Quantitäten von 40—60 Mark eingeschmolzen werden.

In einem gemauerten Heerde befindet sich eine runde Vertiefung, in welche der früher aus Asche, jetzt aus Mergel geschlagene Test, der sich in einer eisernen Schale befindet, eingesetzt wird. Seine Oberfläche ist mit Knochenasche überstreut, und dann vollkommen geglättet. Zur Seite befindet sich die Düse des Gebläses. Nachdem einige glühende Kohlen vor dasselbe gelegt, und der Test mit einem Blechkranze umgeben ist, in den man Kohlen legt, schmilzt man das Silber ein, welches bald in treibende Bewegung geräth. Dann mässigt man die Hitze, entfernt den Blechkranz und die Kohlen von der Silberoberfläche, und unterhält die nöthige Temperatur durch einige zwischen Test und Formwand gelegte dünne Holzscheite und Kohlen. Das flüssige Silber wird von Zeit zu Zeit mit einem eisernen Haken umgerührt. Das Bleioxyd nebst den sonstigen Metalloxyden zieht sich an den Rand, und wird von der Testmasse eingesogen. Zeigt eine herausgenommene Probe ein reines Ansehen, so entfernt man Gebläse und Feuer, und giesst allmälig heisses Wasser auf die Silbermasse, bis dieselbe erstarrt ist. An manchen Orten nimmt man Seifenwasser oder Bier, die in Folge der Verkohlung ihres organischen Inhalts die Bildung einer dünnen

*) B.- u. H. Ztg. 1852. Nr. 10. 1853. Nr. 18. 1855. Nr. 16. Polytechn. Centr. 1860. Nr. 8. Zeitschr. f. d. pr. B.-, H - u. S. 1862. (Bd. 10. S. 168.)

Schicht Bleioxyd auf der Silberoberfläche verhindern, so dass diese sehr rein und glänzend bleibt. Dann hebt man das Silber mit Test und Schüssel aus dem Heerde, scheuert es mit einem Besen und mit Wasser ab, löst es nach dem Abkühlen vom Test, kühlt es vollends, und reinigt die Oberfläche vollkommen, indem man es zugleich unter dem Hammer etwas zusammenschlägt.

War das Silber sehr arm an Blei, enthielt aber Kupfer, Antimon u. s. w., so giebt man beim Einschmelzen einen Bleizusatz, da nur mit Hülfe des leichtflüssigen Bleioxyds die übrigen Oxyde fortgeschafft werden können.

Da die Testmasse silberhaltig wird (30—40 Lth. im Ctr.), so wird sie bei der Bleiarbeit mitverschmolzen.

An manchen Orten (z. B. am Harz) erfolgt das Feinbrennen auf dem Test unter einer Muffel, die in einen besonderen kleinen Ofen eingesetzt ist. An anderen Orten (z. B. zu Tarnowitz, Kongsberg) steht der Test in einem Flammofen, und besondere Vorrichtungen machen es möglich, ihn mit Leichtigkeit an seine Stelle zu bringen, ihn zu heben und zu senken, und nach vollendeter Arbeit zu entleeren.

b. Feinbrennen auf unbeweglichem Heerde. Man bedient sich dazu eigener Flammöfen, ähnlich den Treibheerden, oder den bei Blei- und Kupferarbeiten üblichen Oefen, welche mit Steinkohlen, Holz oder Gas gefeuert werden. Von der letzten Art sind die Oefen, welche im Mansfeldischen zum Feinbrennen des Cementsilbers angewandt werden, während man in Freiberg Flammöfen mit beweglichem Gewölbe benutzt, welche mit Steinkohlen betrieben werden und mit einem Gebläse versehen sind, wodurch man Feinsilber von 99,6—99,8 pCt. gewinnt.

Bei diesen Arbeiten erhält man stets eine Heerdmasse, welche ausser Blei und Silber nicht selten viel Wismuth (in Freiberg gegen 20 pCt.) enthält. Der Gehalt der Erze an diesem Metall concentrirt sich nämlich im Silber, und geht beim Feinbrennen als Oxyd in den Heerd. In neuerer Zeit hat man angefangen, letzteren mit Chlorwasserstoffsäure zu behandeln, um das Wismuthoxyd aufzulösen, welches man durch Wasser niederschlägt und dann reducirt. Der blei- und silberhaltige Rückstand wird dann bei den Schmelzprozessen verwerthet.

c. Feinbrennen (Raffiniren) im Tiegel. Das durch Ausglühen des Silberamalgams erhaltene Silber wurde in Freiberg in Tiegeln umgeschmolzen. Früher geschah dieses Umschmelzen in Graphittiegeln bei Holzkohle dreimal, und man erlangte 11 bis

12löthiges kupferhaltiges Silber. Später benutzte man gusseiserne Tiegel, welche 5—600 Mark Silber fassen, 13—19 Schmelzungen aushalten und in einem Ofen stehen, der zur Seite einen Feuerraum hat, während der Tiegel selbst sich in einem runden Schacht befindet, und von der Flamme (von Steinkohlen), die durch einen Fuchs eintritt, gleichmässig getroffen wird. Unter dem Tiegel ist ein eisernes Gefäss aufgestellt, um etwaigen Silberverlusten beim Springen von jenem vorzubeugen. Der obere Raum ist mit einer Platte bedeckt, in welcher sich eine mit einem Deckel verschliessbare Oeffnung befindet.

Nachdem der Tiegel bis zum Glühen erhitzt worden, trägt man das Silber ein, und wenn nach 1—1½ Stunden Schmelzung erfolgt ist, die andere Hälfte der ganzen Post, welche 5—600 Mark beträgt. Dann verstärkt man die Hitze, bis das Metall in treibende Bewegung geräth, wobei die Schlacke, welche die Oxyde der fremden Metalle enthält, mit einem durchlöcherten Löffel abgenommen wird. Bei unreinerem Silber bringt man etwas Knochenasche, oder Borax und Salpeter darauf, welche jene Oxyde in sich aufnehmen. Sodann streut man Kohlenstaub auf das Silber, bedeckt den Tiegel, erhitzt eine Zeit lang, und rührt das Ganze mit einem eisernen Haken um. Nachdem die Kohle abgeschöpft worden, wird diese Prozedur wiederholt, und eine Probe in Wasser granulirt, deren Feinheit probirt wird. Das Silber giesst man in eiserne halbkugelige, dünn mit Pech ausgestrichene Formen, die 40—50 Mark fassen. Nach dem Herausnehmen und äusserlichen Reinigen ist das Raffinatsilber für die Münze fertig. Es muss mindestens 10 Loth Feingehalt haben, und das Uebrige darf nur in Kupfer bestehen. Plattner fand in einer ausnahmsweise geringhaltigen Probe:

Silber	71,357
Kupfer	28,019
Eisen	0,164
Antimon	0,104
Nickel, Kobalt	0,047
Gold	0,002 (= 0,0805 Grän in der Mark)
	99,893

Die Abfälle beim Raffiniren wurden mit Potasche und ein wenig Salpeter in hessischen Tiegeln unter einer Kochsalzdecke geschmolzen, wodurch man einen Regulus erhielt, der zum Tellersilber kam, einen 25—60 Mark Silber im Ctr. enthaltenden

Stein, der den reichen Amalgamirbeschickungen zugefügt, und eine Schlacke, welche den Schmelzhütten übergeben wurde*).

GOLD.

Um reines Gold zu erhalten, löst man das unreine in Königswasser (aus 1 Theil Salpetersäure und 3 Th. Chlorwasserstoffsäure) auf, dampft im Wasserbade zur Entfernung des Säureüberschusses ab, verdünnt mit Wasser und setzt Eisenchlorür oder Eisenvitriol hinzu, welche das Gold als ein braunes Pulver niederschlagen. Nach dem Auswaschen und Trocknen wird es unter einer Decke von Borax und Salpeter eingeschmolzen.

Das Gold ist durch die ihm eigenthümliche Farbe ausgezeichnet; es krystallisirt in Formen des regulären Systems, ist weicher als Silber, und so dehnbar, dass es als Blattgold in Blättchen von $\frac{1}{20000}$ Linie Dicke erhalten werden kann. Ueberzieht man 360 Theile Silber mit 1 Th. Gold, und zieht einen solchen Cylinder zu Drath aus, der $\frac{1}{48}$ Zoll Dicke hat, und wovon $3\frac{1}{4}$ Ellen 1 Gran wiegen, so hat sein Goldüberzug einen Durchmesser von $\frac{1}{1200000}$ Linie. Als Goldblatt ist es mit grüner Farbe durchscheinend. Das specifische Gewicht des Goldes in Gusstücken ist nach G. Rose = 19,30—19,33, nach dem Zusammenpressen = 19,33, während das aus seinen Auflösungen durch Eisenvitriol gefällte 19,50—20,71 und überhaupt um so mehr wiegt, je verdünnter die Lösungen sind, je feiner es mithin zertheilt ist. Diese von dem genannten Beobachter auch beim Platin gefundene Thatsache scheint eine Folge der durch die grosse Oberfläche solcher Körper hervorgebrachten Anziehung und Verdichtung des Wassers zu sein, in welchem die Wägung erfolgt, so dass Bestimmungen an derartigen Präparaten stets zu hohe Werthe geben**).

Das Gold schmilzt in der Glühhitze schwerer als Silber und Kupfer, und verflüchtigt sich selbst in sehr hohen Temperaturen, wobei es sich in einen röthlichen Staub verwandelt, der jedoch kein Oxyd ist. Geschmolzenes Gold zieht sich beim Erstarren so stark zusammen, dass es zu Gusswaaren nicht benutzt werden könnte. Es löst sich nur in Königswasser (Goldscheidewasser) mit rothgelber Farbe zu Goldchlorid auf. Das Atomg. (Aeq.) des Goldes ist = 196 und wird mit Au bezeichnet.

*) Ueber die Anwendung gusseiserner Tiegel zum Schmelzen von Silber s. Hausmann in der Berg- und Hüttenm. Ztg. 1843. S. 406.

**) Poggend. Ann. Bd. 73. S. 1., Bd. 74. S. 403.

Golderze.

Das Gold unterscheidet sich in seinem Vorkommen dadurch von den übrigen Metallen, dass es nur mit einigen Metallen, wie Silber, Kupfer, Palladium, Tellur, Wismuth legirt vorkommt. Das gediegene Gold, welches theils im Gestein (mit Brauneisenstein auf Quarzgängen in Granit und krystallinischen Schiefern), theils in losen Massen (als Goldsand) sich findet, ist nie frei von Silber, und selbst die besten Krystalle enthalten, da beide Metalle isomorph sind, sehr veränderliche Mengen Silber, von 0,1—36 pCt. Tellurgold, Palladiumgold u. s. w. sind sehr seltene Verbindungen.

Das Gold gehört zu den verbreitetsten Metallen, und namentlich sind Kiese (Schwefel- und Arsenikkiese) und Blende selten frei von Goldspuren. In Freiberg hat man beobachtet, dass die Kiese, welche mit Silbererzen (Rothgültigerz) und Antimonerzen (Antimonglanz) brechen, reicher an Gold sind als diejenigen, welche nicht von letzteren begleitet werden. Nach Plattner*) enthalten

	erstere	letztere
im Ctr.	10—20 Lth.	¼—1 Lth. Silber.
	(0,29—0,58 pCt.)	(0,007—0,03 pCt.)

Das Silber enthält:

in der Mark	0,5—0,8	0,15—0,18 Grän Gold
	(0,17—0,28 pCt.)	(0,05—0,06 pCt)

Versuche, welche zugleich den Beweis lieferten, dass beim Probiren güldischer Silbererze auf trockenem Wege kein Verlust von Gold stattfindet, ergaben in verschiedenen Freiberger Erzen 0,3—0,9 Grän Gold in der Mark Feinsilber derselben, und es ist ein sprechendes Zeugniss für Plattner's unübertroffene Genauigkeit, dass die 650 Mark 5 Loth Silber, welche durch Verschmelzen von 2560 Ctr. Erz ausgebracht worden, bei der Scheidung 1 Mark 4 Loth 4,5 Grän Gold ergaben, während sie dem Resultat der einzelnen Proben zufolge 1 Mark 3 Loth 13,5 Grän hätten liefern sollen.

Gewinnung des Goldes.

Der absolute Goldgehalt eines Erzes oder goldhaltigen Sandes ist kein Maasstab für die Grenze seiner Benutzung. Denn es

*) Probirkunst mit dem Löthrohr. Dritte Auflage. S. 417. S. ferner dessen Röstprozesse. S. 128.

kommt hierbei theils die Art des Vorkommens, theils die Gegenwart anderer Metalle sehr in Betracht. Die Gewinnung von Golderzen durch bergmännische Arbeiten, ihre Amalgamation und Verschmelzung bedingen einen Kostenaufwand, der bei dem einfachen Verwaschen von goldhaltigem Sande grossentheils fortfällt, und daher kommt es, dass der letztere noch bei viel geringerem Goldgehalt als jene mit Nutzen gewonnen werden kann. Sodann ist es klar, dass das gleichzeitige Vorhandensein von Silber in Golderzen oder von Gold in Silbererzen von Einfluss ist. Sehr arme Golderze können oft nur in diesem Fall verschmolzen werden, da der Silberwerth die Schmelzkosten deckt. Ist das Silber goldhaltig, so wird bis zu einer gewissen Grenze die Scheidung noch vortheilhaft sein, unterhalb derselben aber nicht stattfinden können.

So enthält der Goldsand des Ural, der eine so ansehnliche Produktion zur Folge hat, im Durchschnitt nur 0,0005 pCt. Gold, und ist noch bei 0,0001 pCt. nutzbar. Die goldhaltigen Erze der Alpen (vom Radhausberg bei Gastein, aus der Rauris, dem Zillerthal) haben etwa 0,00015 pCt. Gold, und können nur in Folge ihres Gehalts an Silber, Kupfer und Blei mit geringem Vortheil bearbeitet werden. Die Blei, Silber, Kupfer (Zink, Antimon, Arsenik) enthaltenden Erze des Rammelsbergs bei Goslar enthalten in 73000 Ctrn. 1 Pfd. Gold, welches aus dem Silber abgeschieden wird, so dass z. B. im Jahre 1843 die Goldproduktion (auf der Okerhütte) 10 Mark 8 Lth. betrug.

Schmelzprozesse sind mithin an und für sich bei armen Golderzen um so weniger anwendbar, als das Gold nicht, wie das Silber, durch Schwefel concentrirt, und in einen Stein übergeführt werden kann, was selbst, wenn Silber, Blei oder Kupfer vorhanden sind, nicht vollständig der Fall ist.

Besser als Schwefelmetalle eignen sich die regulinischen Metalle, insbesondere Blei, Silber (und Quecksilber) zur Concentration des Goldgehalts beim Verschmelzen. Bei Gegenwart jener beiden erhält man durch Abtreiben ein güldisches Silber, welches durch weiterhin zu erwähnende Methoden geschieden wird.

Die Amalgamation der Golderze ist ein sehr einfacher Prozess. An vielen Orten wird Goldsand, der durch Waschen gewonnen ist, in Mörsern, Schalen oder Trögen mit Quecksilber anhaltend gerieben, das Amalgam abgesondert, gepresst und ausgeglüht.

Vollkommener sind die Goldmühlen, welche man in den

Salzburger Alpen, in Tyrol, Piemont, Ungarn u s. w. anwendet. Als Beispiel mögen die Werke am Radhausberge im Gasteiner Thale oberhalb des Wildbades dienen. Dort kommt das Gold in Quarz, und begleitet von Schwefel-, Arsenik- und Kupferkies, Bleiglanz, Blende, Glaserz u. s. w. auf Gängen im Gneis vor. Die Erze werden unmittelbar bei den Gruben gepocht, und die Pochtrübe durch eine hölzerne Röhrenleitung nach Böckstein hinabbefördert. Hier fliesst sie zunächst auf ein schräges Sieb, auf dem die gröberen Theile, die nochmals gepocht werden müssen, liegen bleiben. Das Durchfliessende leitet man in einen sich unten zuspitzenden Kasten mit enger Oeffnung im Boden, welche mit einem in der Minute 70 mal sich öffnenden und schliessenden Ventil versehen ist, so dass keine Verstopfung stattfinden kann. Dabei gehen die leichteren Theile oben durch eine Rinne am Rande des Kastens seitwärts. Diese kommen zur Amalgamation, die schwereren, welche unten abfliessen, auf Stossheerde, wo sie je nach der Grösse des Korns in Köpfelschlich, Gemeinschlich und Schlammschlich getrennt werden. Der erstere gelangt zur Amalgamation, die anderen werden durch fernere Aufbereitung in Schliche verwandelt, die zur Schmelzung kommen.

Die Goldmühlen enthalten eine grosse Anzahl theils steinerner, theils eiserner runder Tröge, in denen das Erz mit Wasser und Quecksilber mittelst einer Quirlvorrichtung längere Zeit in Bewegung erhalten wird. Das Amalgam wird dann herausgenommen, gewaschen, in Säcken ausgepresst und destillirt. Dieses Ausglühen geschieht auf die Art, dass man es mittelst konischer eiserner Formen in 4 Zoll lange und 2 Zoll breite kegelförmige Stücke theilt (das Stängeln), diese auf einen eisernen Untersatz legt, welcher in einem eisernen Wasser enthaltenden Kasten steht, ein eisernes flaschenartiges Gefäss darüber stülpt, welches in das Wasser taucht, und das auf einem Dreifuss ruht, und auf letzteren einen durchlöcherten Kranz setzt, dessen innerer Raum mit glühenden Kohlen ausgefüllt wird.

Durch die Amalgamation wird erweislich aber nur $\frac{4}{5}$ des Goldgehalts ausgezogen. Die entgoldeten Schliche gehen daher auf die Hütte zu Lend im Salzachthal, wohin man auch die Scheideerze bringt, und hier stellt man Rohstein (Rohlech) dar, den man verbleit, wobei Reichblei und Bleistein fallen, deren jenes abgetrieben wird, während der Stein noch mehrfach mit bleiischen Zuschlägen umgeschmolzen wird, bis er zuletzt Kupferstein giebt, den man auf Schwarzkupfer verarbeitet, welches gaar gemacht wird.

Die Bergwerke im Gasteiner und Rauriser Thal, die früher glänzende Perioden gehabt haben, geben jetzt nur etwa 100 Mk. Gold im Jahre, und sind dabei durch ihre Lage in grossen Höhen nahe der Schneegrenze sehr mühselig zu betreiben. Nach Russegger schwankt der Goldgehalt der dortigen Erze zwischen 2 bis 80 Lth. in 1000 Ctr.; in Gastein ist er im Durchschnitt 12—14, in Rauris 40—60, bei Zell im Zillerthal 11—12 Lth. Auf der Südseite des Monte Rosa, im Thal von Macugnaga und Anzasca geht ein Goldbergbau unter ähnlichen Verhältnissen um; hier sind es goldhaltige Schwefelkiese, welche verarbeitet werden. Cotta*) giebt folgenden Vergleich des mittleren Werthes der Golderze:

1000 Ctr. Erz enthalten Gold für:
316 Rthl. in Salzburg und Tyrol.
533—22666 Rthl. am Monte Rosa.
20000 Rthl. am Ural (Goldsand).
200000—260000 Rthl. in Californien.

In Ungarn lässt man die Pochtrübe der Golderze über geneigte mit grober Leinwand bespannte Ebenen (Plachen) fliessen, wobei ein Theil des Goldes nebst den übrigen schwereren Beimengungen auf der rauhen Fläche hängen bleibt, weshalb sie abgenommen, in Bottigen abgespült werden, und der Inhalt dieser in Sichertrögen verwaschen wird. Das so erhaltene Gold (Mühlgold) kommt mit Quecksilber und etwas Wasser als dicker Brei in erwärmte eiserne Mörser und wird darin einige Zeit gerieben, worauf das Goldamalgam abgesondert wird.

Am Ural, z. B. auf den Hütten von Pyschminsk und von Katharinenburg, hat man Versuche gemacht, neben der Amalgamation auch Schmelzprozesse, selbst in Hohöfen, zur Gewinnung des Goldes zu benutzen**).

In Neu-Granada (z. B. bei la Vega de Supia) werden goldhaltige Schwefelkiese gemahlen, verwaschen, bis Goldsand zurückbleibt, und die Rückstände, nachdem sie 8—10 Monate zum Verwittern an der Luft gelegen haben, nochmals verwaschen.

Die Abscheidung des Goldes aus Goldsand, die an vielen Orten stattfindet, ist ein rein mechanischer Wasch- und Schlämmprozess mit mehr oder minder vollkommenen Apparaten.

Extraction des Goldes durch Chlor. Plattner hat

---

*) Geologische Briefe aus den Alpen. Leipzig 1850. S. 155.

**) Awdejew in Erman's Archiv f. wiss. Kunde Russlands. Bd. 9. Anossow in Karsten's Archiv. 2te Reihe. Bd. 11.

eine Extractionsmethode für goldarme Erze und Hüttenprodukte erfunden, welche in vielen Fällen vortreffliche Resultate giebt.

Den Anlass dazu gab die Verwerthung der Arsenikabbrände zu Reichenstein in Schlesien, woselbst im 16. Jahrhundert ein lohnender Goldbergbau stattfand, der später zum Erliegen kam, und an dessen Stelle seit Anfang des 18. Jahrhunderts die Gewinnung von Arsenik aus dem Arsenikeisen und Arsenikkies, die dort im Serpentin vorkommen, trat. Durch das Rösten dieser Erze in Muffelöfen hatten sich im Laufe der Zeit grosse Massen von Rückständen oder Abbränden angehäuft, welche wesentlich aus Eisenoxyd bestehen, und von denen man längst wusste, dass sie goldhaltig seien. Indessen gelang es nicht, durch Schmelzprozesse diesen Goldgehalt so abzuscheiden, dass sein Werth die Kosten der Arbeiten gedeckt hätte.

Neben $\frac{1}{5}$—$\frac{1}{6}$ Lth. Silber enthalten diese Abbrände nach Plattner $\frac{1}{12}$—$\frac{1}{9}$ Lth. Gold im Ctr., d. h. 0,00237—0,00316 pCt.; meine eigenen Untersuchungen haben $\frac{1}{13}$ Lth. Gold = 0,00218 pCt. ergeben, aber offenbar ist ihr Goldgehalt verschieden. Man sieht aber auch, dass der letztere $4\frac{1}{3}$—$6\frac{1}{3}$mal grösser ist als der durchschnittliche des uralischen Goldsandes, ja 20—30mal grösser als der ärmste dort noch nutzbare Goldsand. Ebenso stellt sich heraus, dass diese Arsenikabbrände in ihrem Goldgehalt die Erze von Gastein und Rauris um das 15—20fache übertreffen (wenn er in diesen = 0,00015 pCt. ist).

Plattner schlug vor, diese Abbrände im feuchten Zustande mit Chlor zu imprägniren und die so entstehende Auflösung von Goldchlorid durch Wasser zu deplaciren. Man hat sie demzufolge in Gefässen von Steingut mit eingeleitetem Chlor gesättigt, am folgenden Tage mit warmem Wasser ausgelaugt und die Lauge mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die Niederschläge, neben Gold Arsenik u. s. w. enthaltend, wurden getrocknet und verkohlt, die Rückstände mit Königswasser ausgekocht, das Gold durch Eisenvitriol gefällt und schliesslich mit Borax und Salpeter geschmolzen.

Die Ausbeute an Gold war sehr verschieden, von $\frac{1}{12}$—$\frac{1}{30}$ Lth. im Ctr.*), was zum Theil von den Gemengtheilen der Abbrände herrührt. Der Grund des unvollkommenen Goldausbringens fand sich insbesondere in einem Kalkgehalt, der die Silikate aufgeschlossen hat, welche bei der Extraction durch die Chlorwasser-

---

*) Ich habe mittelst des beschriebenen Verfahrens aus Quantitäten von 30 bis 40 ℔ Abbränden $\frac{1}{17}$ Lth. Gold im Ctr. erhalten.

stoffsäure unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzt werden. In solchen Fällen geht die Sättigung mit Chlor schwer von Statten, und die ablaufende Flüssigkeit enthält Kieselsäure, welche sie trübe, milchig macht.

Ueber die Goldscheidung zu Reichenstein: Lange in der B.- u. H. Ztg. 1852; Ztschrft. f. d. Pr. B.-, H.- u. Salinenwesen. Bd. 3. S. 111. Georgi in der B.- u. H. Ztg. 1860. Nr. 14.

Ueber Goldextraction zu Schemnitz und Schmöllnitz: B.- u. H. Ztg. 1857. 1862.

Die Goldscheidung.

In den meisten Fällen erhält man goldhaltiges Silber oder silberhaltiges Gold, so dass eine Scheidung beider Metalle nachfolgen muss. Eine solche kann auf trocknem und nassem Wege vorgenommen werden.

a. Auf trocknem Wege.

Die hier anzuführenden Methoden haben jetzt nur historisches und theoretisches Interesse, und sind durch die Quartation und Affinirung verdrängt werden.

1. Scheidung durch Guss und Fluss. Diese Methode benutzte man früher bei Legirungen, die mindestens 50 pCt. Gold enthielten. Sie gründet sich darauf, dass Schwefelantimon mit Silber Schwefelsilber und metallisches Antimon bildet, welches mit dem Golde eine Verbindung eingeht. Die granulirte Legirung wurde mit 2 Th. Schwefelantimon in Tiegeln geschmolzen, und, wenn der Goldgehalt unter 75 pCt. war, etwas Schwefel hinzugesetzt. Die in eine Form ausgegossene Masse bestand zu unterst aus dem König (dem Antimongold), zu oberst aus dem Plachmal (dem Schwefelsilber). Da letzteres noch nicht goldfrei war, so musste es noch mehrfach mit Schwefelantimon geschmolzen werden, und da die Könige etwas Silber enthielten, so wurden sie gleichfalls so behandelt. Zuletzt wurden sie unter einer grossen Muffel verblasen, wobei das Antimon sich verflüchtigte, das Plachmal aber zerlegte man, wie bei dem nächstfolgenden Prozesse.

2. Scheidung durch Bleiglätte und Schwefel. Erhitzt man goldhaltiges Silber mit Schwefel, so bildet sich Schwefelsilber, während das Gold unverbunden bleibt. Da indessen jenes noch Gold enthält, so schmilzt man die Masse mit einer kleinen Menge Bleiglätte. Das Bleioxyd zersetzt sich mit einem

Theil des Schwefelsilbers zu Silber und Schwefelblei, und während jenes das Gold aufnimmt, schmilzt das Schwefelblei mit dem übrigen Schwefelsilber zu Plachmal zusammen, unter welchem sich der König ansammelt. Letzterer ist eine Legirung von Gold und Silber, in welcher der Goldgehalt sich in dem Maasse concentrirt hat, als ein Theil des Silbers im Plachmal bleibt.

Indessen bleibt auch etwa $\frac{1}{7}$ des Goldes im Plachmal zurück, welches deshalb mehrfach mit kleinen Mengen Bleiglätte umgeschmolzen wird, wodurch man goldhaltige Könige erhält, die etwa $\frac{1}{4}$ des ursprünglichen güldischen Silbers betragen, und welche man der Behandlung mit Schwefel und Bleiglätte von neuem unterwirft, bis man schliesslich eine bleihaltige Legirung mit 25 pCt. Gold erhält, welche man auf der Kapelle abtreibt und endlich durch Quartation scheidet.

Das bei allen diesen Arbeiten erhaltene Plachmal schmilzt man mit 25 pCt. Stabeisen, und gewinnt Werkblei und einen silberhaltigen Stein, der durch Rösten und Verschmelzen mit Eisen und Bleiglätte entsilbert werden muss.

Ehe die Affinirung eingeführt wurde, war dieser weitläufige Prozess auf der Okerhütte zur Scheidung des güldischen Silbers im Gebrauch*).

3. Cementation. Auch diese Methode ist sehr alt, und wurde früher sehr allgemein angewandt, ist aber jetzt auf Amerika beschränkt, wo in der Münze von Santa Fé de Bogota, der Hauptstadt von Neu-Granada, das silberhaltige Gold auf folgende Art geschieden wird:

Nachdem es granulirt worden, schichtet man es in Töpfen von poröser Thonmasse mit einem Cementirpulver, welches aus 1 Th. Kochsalz und 2 Th. Ziegelmehl besteht, so dass jeder Topf 10—15 Pfd. Gold enthält. Diese Töpfe werden in einem Ofen 24—36 Stunden in dunkler Rothglühhitze erhalten.

Bei diesem Prozess durchdringen die Wasserdämpfe der Flamme des Holzes die Gefässe und die Masse, ihr Sauerstoff oxydirt das Natrium zu Natron, welches sich mit dem Thonerde-Silikat verbindet, ihr Wasserstoff bildet theils Chlorwasserstoffsäure, theils wird er frei, während sich ein Theil Chlor mit dem Silber zu Chlorsilber vereinigt, das Gold aber metallisch lässt.

---

*) Jordan, J. f. pr. Chem. Bd. 9. S. 74. Hagemann, Berichte d. naturw. V. d. Harzes. 1840—41.

Nach beendigtem Glühen rührt man den Inhalt der Töpfe mit Wasser an, und wäscht das Gold, welches die Form der Körner noch besitzt. Es ist auf diese Weise 21—23karätig, und wird in Stangen gegossen.

Das chlorsilberhaltige Cement, mit Wasser zu einem Teige angerührt, wird mit $\frac{1}{10}$ an Kochsalz, und dann mit Quecksilber (der 10fachen Silbermenge) in grossen hölzernen Bottigen bei 14—18° C. 4—5 Tage amalgamirt, und das Amalgam ausgeglüht.

Boussingault hat gefunden, dass die Cementation nicht gelingt, wenn man gewöhnliche Schmelztiegel anwendet, und dass der Luftzutritt unumgänglich nöthig ist. Kochsalz allein, mit silberhaltigem Golde unter einer Muffel geglüht, hat keine Wirkung, setzt man aber Kieselsäure, oder besser noch Thonerde hinzu, so bildet sich viel Chlorsilber, welches sich in die Cementmasse einsaugt. Boussingault hat ferner nachgewiesen, dass Chlorwasserstoffgas, selbst ganz trocknes, in der Glühhitze durch Silber zersetzt wird, dass aber die Schicht Chlorsilber bald die fernere Einwirkung hindert. Bringt man jedoch pulverige Stoffe hinzu, in welche es sich hineinziehen kann, so ist auch die Verwandlung des Silbers in Chlorsilber vollständig. Dass ein Kochsalzgehalt in jenen hierbei am kräftigsten wirkt, scheint von der Bildung des schon mehrfach erwähnten Doppelchlorürs von Silber und Natrium herzurühren*).

Früher setzte man dem Cementirpulver noch Eisenvitriol hinzu, dessen Säure gleichwie bei dem Rösten der Amalgamirbeschickungen Chlor frei macht.

b. Auf nassem Wege.

1. Scheidung durch die Quart (Quartirung). Diese Methode beruht darauf, dass die Legirung mit Salpetersäure (Scheidewasser) behandelt wird, welche das Silber auflöst, das Gold aber nicht angreift. Es ist aber eine alte Erfahrung, dass, wenn mehr als 1 Th. Gold gegen 3 Th. Silber vorhanden ist, immer beim Gold etwas Silber bleibt, welches die Säure nicht auszieht. Daher der Name der Methode.

Beim Probiren von Legirungen hält man jenes Verhältniss deswegen ein, weil dann das Gold in zusammenhängender Form zurückbleibt und leicht ohne Verlust gewogen werden kann. Es

*) Boussingault, in den Ann. Chim. Phys. T. LIV. p. 253. Poggend. Ann. Bd. 32. S. 99.

bleibt aber dann stets eine Spur Silber darin zurück. Sind mehr als 3 Th. Silber vorhanden, so bleibt das Gold als braunes Pulver übrig, und ist dann ganz rein. Ist umgekehrt die Legirung zu reich an Gold, so schmilzt man sie mit der nöthigen Menge Silber zusammen, und quartirt sie nun.

Nach neueren Versuchen von Pettenkofer ist die Trennung beider Metalle noch scharf, wenn auch nur 1¾ Th. Silber gegen 1 Th. Gold vorhanden sind, aber das abgeschiedene Gold ist um so silberhaltiger, je mehr die Menge des Silbers jene Grenze übersteigt.

Bei Scheidungen im Grossen wendet man die Legirung in Form von Granalien an, die man in Glaskolben mit mässig starker reiner Salpetersäure erhitzt, giesst die Auflösung ab, digerirt mit neuer Säure, wäscht das Gold aus und schmilzt es ein. Die Silberauflösung wird entweder abgedampft, und der Rest stark geglüht, oder durch metallisches Kupfer reducirt.

Diese Methode ist bei ihrer Anwendung im Grossen wegen des Preises der Salpetersäure und der Zerbrechlichkeit der Glasgefässe durch die folgende verdrängt, und wird nur noch beim Probiren des Goldes benutzt.

2. Scheidung durch Schwefelsäure (Affinirung). Concentrirte Schwefelsäure löst in der Hitze Silber (und Kupfer) auf, Gold aber nicht. Diese Trennungsmethode, zuerst von Schnaubert empfohlen, ist besonders von d'Arcet ausgebildet worden, und wird jetzt allgemein nicht blos zur Scheidung des hüttenmännisch gewonnenen güldischen Silbers, sondern auch zur Gewinnung des Goldes aus Silbermünzen in eigenen grösseren Anstalten (Affinerien) mit Vortheil ausgeübt. Sie erfordert, dass die Legirung höchstens 20 pCt. Gold enthalte, weil sonst etwas Silber dabei bleibt, aber sie gestattet, dass man noch 0,1 pCt. Gold aus silber- und kupferhaltigen Legirungen mit Gewinn ausscheiden kann. Enthalten sie mehr als 5 pCt. Kupfer, so werden sie zuvörderst im Flammofen geglüht, wobei sich Kupferoxyd bildet, welches mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen wird.

Bilden die Legirungen grössere Stücke (Barren), so granulirt man sie. Sie werden dann mit 3½ Th. englischer Schwefelsäure in Kesseln erhitzt, wobei unter Entwicklung von viel schwefliger Säure schwefelsaures Silberoxyd und schwefelsaures Kupferoxyd sich bilden.

Früher bediente man sich Gefässe von Platin zum Auflösen, die indessen kostbar und schwer zu repariren sind. Jetzt wen-

det man Kessel von Gusseisen an. Sie sind mit bleiernen Dekkeln und Sicherheitsventilen versehen, und ein Rohr leitet die schweflige Säure entweder in die Luft oder in Bleikammern, in denen sie zur Fabrikation der Schwefelsäure dient. Hört die Gasentwicklung auf, so lässt man abkühlen, wobei das Gold zu Boden fällt, zieht die Auflösung in bleierne Kessel ab, erhitzt das Gold nochmals mit neuer Schwefelsäure, wäscht es und schmilzt es ein. Es enthält nur etwa $\frac{1}{3}$ pCt. fremde Bestandtheile. Die Silberauflösung wird mit Wasser verdünnt, durch eingeleitete Wasserdämpfe erhitzt, durch Filzsäcke filtrirt, und durch metallisches Kupfer gefällt. Das abgewaschene Silber wird getrocknet und mit etwas Salpeter geschmolzen. Die Auflösung giebt nach dem Abdampfen in bleiernen Pfannen krystallisirten Kupfervitriol, und die Mutterlauge, welche viel freie Säure enthält, kann statt verdünnter Schwefelsäure zur Auflösung von Kupferoxyd, z. B. bei dem Ausziehen desselben aus Münzen nach dem Glühen dienen.

Goldscheidung zur Okerhütte. Schon oben (S. 427) wurde angeführt, dass die Erze des Rammelsbergs bei Goslar eine kleine Menge Gold enthalten, so dass das aus ihnen ausgebrachte Silber (Blicksilber) güldisch ist. Da sie ein inniges Gemenge von Schwefel- und Kupferkies, Bleiglanz, Zinkblende u. s. w. sind, ist es unmöglich zu sagen, aus welchem dieser Mineralien der Goldgehalt stammt, obwohl es wahrscheinlich die Kiese sind, da die blendereichsten Erze das goldärmste Silber geben. (Doch will man in der Blende von Lautenthal Spuren von Gold gefunden haben.)

Alles in den J. 1857 und 1858 auf den drei Communion-Unterharzer Hütten, welche die Rammelsberger Erze zu Gute machen, gewonnene Silber wurde gesondert probirt, und dabei fand sich der Goldgehalt desjenigen von der

Herzog Julius-Hütte	= 0,2311	pCt.
Frau Sophien-Hütte	= 0,2557	„
Frau Marien-Saigerhütte		
a. aus Bleierzen	= 0,3512	„
b. aus Kupfererzen	= 0,1062	„

Sämmtliches Silber wird in Quantitäten von 80—90 Mark auf Mergelheerden feingebrannt, in Graphittiegeln geschmolzen und granulirt. Die Granalien werden in Porzellangefässen zu je 50 Mark mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, worauf man die Silberauflösung abzieht, das zurückgebliebene Gold zur Entfernung des letzten Antheils Silber mit saurem schwefelsaurem Natron

und schliesslich mit Borax schmilzt. Die Silberlösung schlägt man durch Kupfer nieder, wäscht das Silber aus, presst es zusammen, trocknet es und schmilzt es in gusseisernen Tiegeln.

Auf diese Art brachte man im J. 1850 zur Okerhütte von $3726\frac{3}{16}$ Mark Blicksilber 10 Mark $7\frac{1}{4}$ Lth. Gold (0,28 pCt.) aus*).

Pettenkofer hat bei diesem Prozess interessante Bemerkungen gemacht**). Er fand, dass für die Genauigkeit der Scheidung auch eine Minimumgrenze des Goldes vorhanden ist. Wenn z. B. Kronenthaler, die $\frac{7}{10000}$ Gold enthalten, affinirt werden, so geht die Scheidung anfangs rasch bis zu 958—960 Tausendteln Feingehalt im Golde, und selbst bei Anwendung vieler und starker Säure nicht über 970—972 Tausendtel hinaus.

Ein solches Scheidegold enthielt etwas schwefelsaures Bleioxyd, basisch schwefelsaures Eisenoxyd und Spuren von Schwefelkupfer, und, nachdem es von diesen durch Behandlung mit kohlensaurem Natron und Salpetersäure befreit worden, 97 pCt. Gold, 2,8 Silber und 0,2 Platin. Das Silber, welches regulinisch vorhanden ist, kann durch Erhitzen mit Schwefel nicht in Schwefelsilber verwandelt werden, und wenn man das Ganze mit Schwefelsäure und etwas zweifach chromsaurem Kali kocht, so löst sich unter Bildung von Chromoxyd viel Gold auf, während Silber und Platin nicht angegriffen werden.

Pettenkofer hat aber gefunden, dass dieser Rückstand an Silber durch schmelzendes saures schwefelsaures Natron (oder Kali) entfernt werden kann. Diese wichtige Erfahrung hat zur Folge, dass man dadurch Gold, welches 3 pCt. Silber enthält, auf 998—999 Tausendtel Feingehalt bringen kann.

Das Vorkommen des Platins, bisher in Silbermünzen ganz unbekannt, ist gleichfalls von grossem Interesse. Dieses Metall ist die Ursache, dass das affinirte Gold sich nie fein und weich zeigte, wenn es nicht mit Salpeter geschmolzen wurde, der das Platin oxydirt. Bei diesem Schmelzen wird auch Gold oxydirt. Wenn man solche Schlacken mit Wasser auslaugt, und das rückständige graue Pulver schlämmt, so findet man darin 20 und mehr pCt. Gold, 2,5—3,5 pCt. Platin und etwas Silber***).

---

*) Kerl: B.- u. H. Ztg. 1853. Ulrich: Ebendas. 1860.

**) Dingler's polytechn. Journ. Bd. 104. S. 118.

***) Ueber die Affiniranstalt in Frankfurt am Main s. Redtel, in der B.- u. H. Ztg. 1847. S. 817.

QUECKSILBER.

Chemisch reines Quecksilber erhält man, wenn man künstlich dargestellten Zinnober mit Eisenfeile oder mit gebranntem Kalk in eisernen Retorten destillirt. Die Behandlung von unreinem Quecksilber mit kalter verdünnter Salpetersäure liefert es nicht ganz rein, noch weniger die blosse beschwerliche Destillation.

Das Quecksilber ist durch seinen tropfbarflüssigen Zustand von allen übrigen Metallen verschieden. Es wird erst bei —40° fest, wobei es weich und dehnbar erscheint. Sein spec. Gew. ist = 13,596 *). Von 0 Grad bis 100 Grad dehnt es sich um 0,018153 aus, und selbst in höheren Temperaturen ziemlich genau proportional denselben. Es gehört zu den flüchtigsten Metallen, denn schon bei 20 Grad beobachtet man Dampfbildung, aber erst bei 360 Grad siedet es und verwandelt sich in Gas, dessen spec. Gew. = 6,9—7,0 ist.

An der Luft ist es unveränderlich; bis fast zum Sieden erhitzt, oxydirt es sich jedoch langsam, während das so entstandene Oxyd bei höherer Temperatur sich wieder zersetzt.

Es wird von Salpetersäure, Königswasser und von kochender concentrirter Schwefelsäure aufgelöst.

Das Aequivalent des Quecksilbers wiegt 100, und wird mit Hg bezeichnet.

Es hat zwei Oxyde: Quecksilberoxydul, aus 2 At. Quecksilber und 1 At. Sauerstoff bestehend, $\dot{\overline{Hg}}$, ein schwarzes Pulver, durch Zersetzung eines Quecksilberoxydulsalzes mittelst Kali zu erhalten, leicht reducirbar; und Quecksilberoxyd, aus je 1 At. bestehend, $\dot{Hg}$, eine rothe krystallinische Masse, durch Erhitzen von Quecksilber an der Luft, oder von basisch salpetersaurem Quecksilberoxyd, oder im feinzertheilten Zustande als gelbes Pulver aus Quecksilberoxydauflösungen durch Kali darstellbar. Giebt beim Erhitzen 7¼ pCt. Sauerstoff. Beide Oxyde sind Salzbasen. Unter den Oxydulsalzen ist das Quecksilberchlorür (Kalomel) durch seine Unlöslichkeit ausgezeichnet. Es findet sich als Mineral, wiewohl selten, und heisst Quecksilberhornerz. Das Chlorid dagegen ist in Wasser auflöslich.

Schwefelquecksilber. Die dem Oxyde proportionale Schwe-

*) Die Dichtigkeit des Wassers bei 4 Grad = 1 gesetzt.

felungsstufe, HgS, ist der Zinnober, das wichtigste Quecksilbererz, als rothe Farbe bekannt, und künstlich durch Erhitzen von Quecksilber mit Schwefel und Sublimation zu erhalten. Im amorphen Zustande, z. B. aus Quecksilberoxydsalzen durch Schwefelwasserstoff gefällt, ist die Verbindung schwarz.

Der Zinnober krystallisirt in Rhomboedern; in der Hitze verflüchtigt er sich, ohne zu schmelzen, beim Zutritt der Luft bilden sich schweflige Säure und metallisches Quecksilber. Mit Eisenfeile destillirt, giebt er Quecksilber und Schwefeleisen; mit gebranntem Kalk Quecksilber, Schwefelcalcium und schwefelsauren Kalk.

In Idria stellt man Zinnober im Grossen dar, indem man 42 Pfd. Quecksilber und 8 Pfd. Schwefel in geriefte Fässer bringt, welche man 2—3 Stunden sich um ihre Axe drehen lässt. Dabei verbinden sie sich zu amorphem schwarzem Schwefelquecksilber. 100 Pfd. desselben werden dann in einem gusseisernen Kolben mit Helm sublimirt. Bei einer bestimmten Temperatur erfolgt plötzlich unter schwacher Detonation die Umwandlung in Zinnober, worauf man den eisernen Helm mit einem irdenen vertauscht, und die Sublimation dann bis zu Ende führt. Er kommt theils als Stückzinnober, theils zwischen Mühlsteinen gemahlen und geschlämmt, mit etwas Kalilauge gekocht und ausgewaschen (um freien Schwefel zu entfernen) in den Handel.

Quecksilbererze.

Das Quecksilber findet sich nur an wenigen Punkten in grösserer Masse, so dass ein Bergbau und die Gewinnung stattfinden können. (Idria, Rheinbayern, Almaden in Spanien, Huancavelica in Peru, Californien, Mexiko, China, Japan.)

Fast das einzige Erz ist der Zinnober, der aber gewöhnlich mit Kalkstein, Sandstein oder schwarzen Schiefern innig gemengt ist. Danach führt er verschiedene Namen: Stahlerz, Lebererz, Korallenerz, Ziegelerz, deren Quecksilbergehalt von 10—60 pCt. variirt, während der reine Zinnober 86,2 pCt. Metall enthält.

Gediegen Quecksilber ist wahrscheinlich eine sekundäre Bildung aus Zinnober, die diesen fast überall begleitet.

Ausserdem findet sich Quecksilber: im Quecksilberhornerz (Chlorür); im Amalgam (Silberamalgam), welches in zwei Verbindungen $AgHg^2$ und $AgHg^3$ vorzukommen scheint, so wie man auch unter dem Platin aus Südamerika $(Au, Ag)^2Hg^5$ gefunden

hat; im Selenquecksilber und Selenquecksilberblei; in einigen Fahlerzen.

Gewinnung des Quecksilbers.

Die Darstellung des Quecksilbers aus Zinnober beruht entweder darauf, dass man ihn in eigenen Oefen röstet oder in Retorten mit Kalk oder Eisen destillirt.

1. Darstellung des Quecksilbers zu Almaden in Spanien. Hier wird in Europa bei weitem die grösste Menge Quecksilber gewonnen. Der Zinnober kommt mit Quarz und Kalkspath in Thonschiefer vor, der in der Nähe der Gänge oft ganz davon durchdrungen ist*).

Die Oefen stehen zu je zweien mit der Rückwand an einander. Es sind runde Schachtöfen, zur Seite mit dem sogenannten Aludelplan versehen, d. h. einer gemauerten doppelt geneigten schiefen Ebene, deren höchster Punkt auf der einen Seite im Niveau der Abzugskanäle der Oefen liegt, auf der anderen mit Rauchfängen in Verbindung steht. Die Erze werden auf einen gemauerten Rost der Oefen gestürzt, unter welchem sich die Feuerung befindet. Der Schacht ist durch ein Gewölbe geschlossen. Aus ihm treten die Quecksilberdämpfe in zwei länglich viereckige nach aussen sich erweiternde Räume, und gelangen aus diesen in zwei Reihen von Aludeln, d. h. birnförmigen thönernen Vorlagen, jede mit einer weiteren und engeren Oeffnung versehen, die man abwechselnd in einander schiebt und die Fugen mit Lehm verstreicht. Da wo sie am tiefsten liegen, fliesst das condensirte Quecksilber durch einen Spalt in eine Rinne und aus dieser in steinerne Reservoirs. An ihrem Ende stossen sie an Rauchfänge, in denen sich noch Dampf verdichtet. Das Erhitzen dauert etwa 18 Stunden; dann lässt man den Ofen abkühlen und nimmt am vierten Tage die Aludeln auseinander, um das Quecksilber auszugiessen.

Das Metall ist durch kohlige Theile verunreinigt. Man lässt es daher auf einer flach geneigten Platte herunterfliessen und bringt es in Quantitäten von ½ Ctr. in Schläuchen in den Handel.

Die vielen Mängel dieser Art Destillation hat man in neuerer Zeit durch Einführung der in Idria üblichen Schachtöfen mit Condensationskammern beseitigt.

---

*) Le Play: Ann. d. Mines. III. Sér. V. 196. Klemm: B.- u. H. Ztg. 1861. Nr. 45. 46. A. Nöggerath: Ztschrft. f. d. Pr. B.- H.- u. S. Bd. 10. S. 361.

Die Gruben zu Almaden und Almadenejos lieferten im J. 1827 22000 Ctr. Quecksilber.

2. Quecksilbergewinnung zu Idria. Der Zinnober findet sich hier grossentheils mit bituminösem Mergel gemengt, so dass die reineren Sorten (Stahlerz) nur 60—80 pCt. Zinnober enthalten, die übrigen (Ziegel-, Leber-, Korallen- und Branderz) aber meist viel ärmer sind.

Früher benutzte man zur Verhüttung der Erze ausschliesslich Schachtöfen (Leopoldi-Oefen), in denen sie auf Thonschüsseln, die über durchbrochenen Gewölben standen, unmittelbar von der Flamme getroffen wurden. Der Ofen bestand aus zwei oder drei Etagen, war aber bis auf seitliche Oeffnungen ganz geschlossen. Durch diese traten die Gase und Dämpfe in mehrere Kammern, die durch Zwischenwände getrennt waren, und durch abwechselnd oben und unten angebrachte Oeffnungen in denselben mit einander communicirten, während zuletzt das nicht Verdichtete aus einer Esse ausströmte. Die Oefen, in denen Schliche gebrannt wurden, fassten in drei Etagen 1800 Schüsseln, und jede derselben 40 Pfund. Man brachte bei einem Brande in einem Doppelofen 85—90 Ctr. Quecksilber, d. h. 6—7 pCt. des Erzschlichs aus. Diese Oefen hatten einen nicht unbeträchtlichen Quecksilberverlust zur Folge.

Eine später benutzte Art von Schachtöfen (Hähnersche Oefen) hat einen kreisrunden Schacht und einen geneigten beweglichen Rost, wird abwechselnd mit Erz und Kohlen beschickt, und steht mit sechs gemauerten Kammern in Verbindung, von denen fünf eine gusseiserne Decke tragen, über welche Wasser zur Abkühlung fliesst, während die letzte sich nach oben in eine Esse mit Tropfböden fortsetzt.

Zur Verhüttung von Schlichen und Erzklein dienen die von Alberti construirten Flammöfen. In ihnen kommt das Erz auf einen aus feuerfesten Ziegeln gebildeten flachen Heerd, wo es in drei Abtheilungen vertheilt wird. Die Ladung besteht aus 50 Ctrn. in Stücken von 2—3 Kubikzoll, und gelangt durch eine Oeffnung im Gewölbe auf den Heerd, und zwar zunächst auf die hinterste vom Feuer entfernte dritte Abtheilung, von da später auf die zweite und erste, wo sie drei Stunden bleibt und inzwischen nur einmal umgeschaufelt wird. Für Erzschliche sind jedoch 4 Stunden erforderlich. Alsdann stürzt man sie in die zwischen Heerd und Feuerraum mündende Brandgasse. Gleichzeitig wird eine neue Ladung auf den Heerd gebracht, so dass immer drei Par-

thien in Arbeit sind. Die Flamme, die Dämpfe und Gase treten durch einen Fuchs in eine Vorkammer, aus dieser in zwei nach aussen geneigte Röhren, welche in grosse Kammern münden, die zwei Etagen über einander bilden. Die obere steht durch eine der ersteren parallele Röhre mit der Esse in Verbindung, die durch Wände so abgetheilt ist, dass Gas und Dampf erst einen bedeutenden Weg zurücklegen müssen, ehe sie an die Luft treten.

In einem solchen Ofen, deren je 2 neben einander stehen, können täglich 133 Ctr. Erz und 100 Ctr. Schlich verarbeitet werden. Bei einem mittleren Gehalt von $\frac{3}{4}$—1 Pfd. Quecksilber im Ctr. beträgt der Metallverlust 5—10 pCt. Das meiste Quecksilber verdichtet sich in den Röhren, die durch fliessendes Wasser gekühlt werden. Es ist mit Russ etc. gemengt, heisst Stupp, wird auf Schüsseln getrocknet und dann auf einer hölzernen geneigten Bühne zerrieben, wobei das Metall abfliesst. Die Rückstände, die noch 50—60 pCt. enthalten, werden auf Schüsseln in die erste Kammer gestellt, wo sie während des Brennens ihren Quecksilbergehalt verlieren.

Der Quecksilberverlust scheint ziemlich gross zu sein (angeblich fast 40 pCt.). Die Produktion belief sich 1852 auf 5000 Ctr. (nach Schrötter ist sie im Durchschnitt 2500—3000 Ctr., wovon $\frac{1}{3}$ zu Zinnober verarbeitet wird).

Ueber den Berg- und Hüttenbetrieb zu Idria vergl.:

Schrötter: die Chemie nach ihrem gegenwärtigen Zustande. Wien 1849. Bd. 2. S. 294.

Huyot: Ann. d. Mines. V. Sér. T. V. (B.- u. H. Ztg. 1854.)

In Rheinbayern werden die Erze von Ober-Moschel (Landsberg, Potzberg, Stahlberg) in gusseisernen Destillationsgefässen, welche die Kolbenform der bei der Fabrikation der rauchenden Schwefelsäure üblichen haben, in einem Galeerenofen erhitzt, indem man Kalkstein zusetzt, im Fall sie ihn nicht schon enthalten. Jedes Gefäss wird mit $\frac{1}{2}$ Ctr. beschickt und mit einer Wasser enthaltenden irdenen Vorlage versehen. Das Quecksilber trocknet man, reibt es mit pulverigem gebrannten Kalk und destillirt die Rückstände für sich. Es werden hier jährlich 400 bis 550 Ctr. Quecksilber gewonnen.

Zu Horzowitz in Böhmen bringt man den Zinnober, mit Eisenhammerschlag gemengt, unter gusseiserne Glocken, welche unten durch Wasser abgesperrt sind, und deren 5—6 in einem Ofen durch Steinkohlenfeuer erhitzt werden.

Die Werke von Valalta bei Agordo in den Venetianer Alpen

verhütten Erze, die im Mittel kaum ¼ pCt. Quecksilber enthalten. Die jährliche Produktion soll in der letzten Zeit etwa 820 Ctr. betragen haben*).

Zu Altwasser in Ungarn röstet man quecksilberhaltige Fahlerze auf einem Röstbett von Holz in Stadeln, und verwäscht die oberen Lagen, zwischen denen sich das Quecksilber verdichtet, in Durchschlägen mit Wasser, während man die gerösteten Erze auf Kupfer und Silber verschmilzt. Auf diese Art gewann man im J. 1851 aus 32494 Ctr. Erz 436½ Ctr. Quecksilber**).

Zinn.

Chemisch reines Zinn wird durch Reduction reiner Zinnsäure im Kohlentiegel erhalten. Fast rein sind die besten Sorten des käuflichen Zinns, namentlich das Banca-, Malacca- und das feinste englische Zinn. Die durch Verschmelzen minder reiner Erze erhaltenen Sorten enthalten stets Eisen, Blei, Kupfer, auch wohl Wolfram, Wismuth, Antimon und Arsenik. Folgende Analysen geben Aufschluss über die Beimischungen der hauptsächlichsten Zinnsorten:

Banca-Zinn.

Mulder.

Zinn	99,961
Eisen	0,019
Blei	0,014
Kupfer	0,006
	100.

Englisches Zinn (Blockzinn).

Berthier.

	1.	2.	3. Qualität.
Zinn	99,76	98,64	95,0
Eisen	Spur	Spur	—
Blei	—	0,20	1,5
Kupfer	0,24	1,16	3,0
	100.	100.	99,5

Französisches Zinn.

Von Piriac, Dép. Loire-Inférieure.

Berthier.

1. Reinstes; 2. Schlackenzinn, durch Verschmelzen der im Flamm-

*) Vom Rath: Zeitschr. d. d. geol. Ges. Bd. 16. S. 121.

**) Jahrb. d. geol. Reichsanstalt. 1852. B.- u. H. Ztg. 1858.

ofen gefallenen Schlacken über einem Schachtofen; 3. Krätzzinn aus Rückständen.

	1.	2.	3.
Zinn	99,5	97,0	95,0
Eisen	Spur	2,8	1,2
Blei	0,2	—	3,0
	99,7	99,8	99,2

Sächsisches Zinn.
Von Altenberg.

1. Aelteres Steinzinn (1795—99); Lampadius. 2. Neueres (1837); Plattner. 3. Neuestes; Derselbe. 4. Abgangszinn; Kersten. 5. Desgl. raffinirtes; Derselbe.

	1.	2.	3.	4.	5.
Zinn	93,11	99,60	99,9		
Eisen	0,71	0,06	—	0,11	0,09
Blei	—	—	—		
Kupfer	—	—	—		
Wismuth	—	—	0,1	1,90	1,40
Antimon	—	—	—		
Arsenik	0,90	0,05	—		
	99,72	99,71	100.		

Böhmisches Zinn.
Von Schlackenwalde (1851—1853).
Walach.

	Handelszinn. 1. fein	2. mittel	3. ordin.	Rohzinn.
Zinn	99,55	98,76	97,05	95,34 — 94,92
Eisen	0,17	0,35	0,63	0,68 — 0,76
Kupfer	0,28	0,87	2,32	2,72 — 3,65
	100.	100.	100.	

Peruanisches Zinn.
Kersten.

	1.	2. (raffinirt)
Eisen	0,07	0,07
Blei	2,76	1,93
Kupfer	Spur	Spur
Antimon	3,76	2,34

Reines Zinn hat eine fast silberweisse Farbe und ist stark-glänzend. Beimengungen anderer Metalle, besonders von Blei, Eisen, Kupfer, verändern jene ins Bläuliche und Graue. Es ist ziemlich weich; Blei macht es weicher, Eisen, Antimon, Arsenik,

Kupfer machen es härter; während Wolfram und Molybdän nach Berthier weder Glanz noch Festigkeit vermindern sollen. Seine Geschmeidigkeit ist ziemlich gross, da man es zu Blättchen (Zinnfolie) von $\frac{1}{800}$ Zoll Dicke schlagen kann. Alle spröden Metalle, wie Arsenik, Antimon etc., vermindern die Geschmeidigkeit. Auf der Zerreissungsfläche zeigt es lange Sehnen und Spitzen, während unreines Zinn kürzer abbricht, mehr faserig erscheint, selbst einen körnigen Bruch hat. Sein spec. Gew. ist = 7,28—7,29. Beim Biegen giebt es einen eigenen Ton (es schreit), wobei die Stelle sich erhitzt; durch öfteres Umschmelzen oder Walzen verliert es diese von seiner krystallinischen Beschaffenheit herrührende Eigenschaft.

Das Zinn gehört zu den leichtflüssigsten Metallen, denn es schmilzt schon bei 228—230°. Bei langsamem Abkühlen kann man es in Krystallen erhalten, desgleichen durch Zersetzung einer Auflösung von Zinnchlorür mittelst eines elektrischen Stroms; die auf diesem Wege erhaltenen Krystalle sind viergliedrig und isomorph mit denen des Bors. Geschmolzenes Zinn muss für Gusswaaren weder zu heiss noch zu kalt in die Formen gegossen werden, wenn es möglichst fest und glänzend bleiben soll. Sehr heiss in kalte Formen ausgegossen, wird es rothbrüchig, während das bis zu einer matten Oberfläche abgekühlte sich nach dem Ausgiessen kaltbrüchig erweist. In der Weissglühhitze ist es flüchtig. Beim Schmelzen an der Luft überzieht es sich mit grauem Zinnoxyd (Zinnasche) und verbrennt in stärkerer Hitze.

Es löst sich in den Mineralsäuren auf, nur nicht in Salpetersäure, von der es heftig angegriffen und in Zinnsäure verwandelt wird, welche in der Säure unauflöslich ist. Aber selbst schwache (organische) Säuren greifen es beim Zutritt der Luft an und lösen etwas auf, was gleichfalls durch gewisse Salze (Alaun, Salmiak, Weinstein) geschieht. Selbst Alkalien und alkalische Salze lösen Zinn auf, weil sich dabei Zinnsäure bildet, welche sich mit Basen verbindet.

Das Aequiv. des Zinns wiegt 58,8 und wird mit Sn bezeichnet.

Das Zinn hat zwei Oxyde: Oxydul und Säure.

Zinnoxydul, 1 At. Zinn und 1 At. Sauerstoff, $\dot{Sn}$, ist ein schwarzes Pulver, welches durch Erhitzen von Zinnchlorür mit kohlensaurem Natron und etwas Wasser erhalten wird.

Zinnsäure, 1 At. Zinn und 2 At. Sauerstoff, $\ddot{Sn}$, kommt als Zinnstein vor, entsteht beim Erhitzen des Zinns an der Luft

(Zinnasche), beim Digeriren von Zinn mit Salpetersäure und durch Fällung von Zinnchlorid mit Ammoniak.

Dieser Körper war es, an welchem Berzelius zuerst eine Isomerie nachwies, da er je nach seiner Darstellung wesentlich andere Eigenschaften besitzt. Das aus Zinnchlorid durch Ammoniak gefällte Oxyd, welches man a Zinnsäure nennt, ist auflöslich in Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, wird durch Säuren nicht gefällt, und Weinsteinsäure verhindert seine Fällung durch Ammoniak. Die aus Zinn durch Salpetersäure erhaltene b Zinnsäure oder Metazinnsäure ist dagegen unauflöslich in Salpetersäure, wird nach dem Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure erst durch Wasserzusatz aufgelöst, und aus dieser Auflösung durch Schwefelsäure gefällt; Weinsteinsäure verhindert nicht ihre Fällung durch Ammoniak. Werden die Auflösungen beider Modifikationen in Chlorwasserstoffsäure gekocht, so fällt jede mit unveränderter Beschaffenheit nieder. Beide sind in Alkalien auflöslich. Die Zinnsäure verwandelt sich schon durch langes Stehen, schneller durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure, durch Trocknen und Erhitzen in Metazinnsäure, diese aber nur durch Schmelzen mit Alkalien in jene.

Nach dem Glühen sind beide in Säuren fast unlöslich, gleichwie der Zinnstein, und werden nur durch Glühen mit Alkali in Zinnsäure verwandelt.

Zinnsaures Zinnoxydul, $\dot{Sn}\ddot{Sn}$ (auch wohl Zinnsesquioxydul genannt) entsteht durch Digestion der Auflösung eines Eisenoxydsalzes mit Zinnchlorür.

Schwefelzinn. Dem Oxydul entspricht das Zinnsulfuret, SnS, welches man durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile als graue krystallinische Masse, oder durch Fällung einer Zinnoxydulauflösung durch Schwefelwasserstoff als braunen amorphen Niederschlag erhält; löst man denselben in geschmolzenem Zinnchlorür auf, so krystallisirt der Ueberschuss beim Erkalten heraus. Es hat in diesem Zustande ein spec. Gew. = 4,973 und löst sich in kochender Chlorwasserstoffsäure auf. — Der Zinnsäure entspricht das Zinnsulfid, SnS^2, welches in krystallisirter Form als Musivgold durch Erhitzen von Zinn (oder Zinnamalgam) mit Schwefel und Salmiak, oder durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf dampfförmiges Zinnchlorid in der Hitze erhalten wird. Es wird von Chlorwasserstoffsäure nicht, von Salpetersäure kaum angegriffen. Durch Fällung saurer Auflösungen von Zinnchlorid oder zinnsauren Alkalien mittelst Schwefelwasser-

stoff erhält man gelbes amorphes Zinnsulfid, welches sich in kochender Chlorwasserstoffsäure vollständig (ohne Abscheidung von Schwefel) auflöst, ganz entgegen dem Verhalten anderer höherer Schwefelungsstufen von Metallen. Das Zinnsulfid ist eine Sulfosäure und verbindet sich mit Sulfobasen zu Sulfostannaten.

Zinnerze.

Das einzige Zinnerz ist der Zinnstein, eine mehr oder minder reine Zinnsäure, in viergliedrigen, meist Zwillingskrystallen vorkommend. Er findet sich in Granit und granitischen Gesteinen, in Gneis, Porphyr, auf Gängen im Thonschiefer, aber nur in einigen Gegenden in grösserer Menge (Erzgebirge, Cornwall). Seine Begleiter sind Quarz, Glimmer, Flusspath, Wolfram, Kiese, Bleiglanz und Blende. Der von seiner ursprünglichen Lagerstätte entfernte Zinnstein findet sich im Schuttland, im Sande der Flüsse als abgerundete Geschiebe (Seifenzinn, Holzzinn), wie z. B. in Cornwall, auf Malacca, Banca etc. Zinngehalt im reinsten Zustande = 78,6 pCt.

Ausserdem findet sich Zinn nur in äusserst wenigen Mineralien, am meisten noch als Schwefelmetall im Zinnkies; Spuren in manchen Olivinen, einigen Mineralwässern und den Absätzen derselben.

Verschmelzen des Zinnsteins.

Die Aufbereitung des Zinnsteins liefert niemals einen reinen Schlich, weil ihm ein grosser Theil der schweren metallischen Begleiter, des Wolframs, der Kiese etc. beigemengt bleibt. Da das reducirte Zinn Bestandtheile derselben aufnimmt, so wird es immer unrein ausfallen, um so mehr, je ärmer die Erze sind. Nur bei dem Zinnerz der Seifenwerke, welches man durch Waschen gewinnt, hat die Natur den mechanischen Scheidungsprozess vollkommen ausgeführt, daher das Zinn, welches aus diesem Erz dargestellt wird, (ein grosser Theil des ostindischen und ein Theil des englischen) sich durch besondere Reinheit auszeichnet.

Früher suchte man den im Gestein oft fein eingesprengten Zinnstein (die Graupen und Zwitter der sächsischen Bergleute) nach der mechanischen Aufbereitung*) durch abwechselndes Rösten und Waschen zu reinigen; durch jenes wurden die specifisch schweren Schwefelmetalle (Schwefel-, Arsenik-, Kupferkies) in

*) Ist das Erz sehr fest, so brennt man es vorher in Haufen mürbe.

leichtere Oxyde verwandelt, welche durch das nachfolgende Waschen, wenigstens grossentheils, sich entfernen liessen. So verfuhr man z. B. im Erzgebirge. Das Rösten erfolgt in Flammöfen mit langen horizontalen Giftfängen zur Verdichtung der arsenigen Säure. Der geröstete Zinnstein (Zinnkies des sächsischen Bergmanns) wird auf Heerden verwaschen (und heisst dann Zinnstein) und enthält nun 60—70 pCt. Zinn, ist also noch weit entfernt, rein zu sein.

In neuerer Zeit hat man in Altenberg die Zwitter (das Gemenge von Zinnstein mit Arsenikeisen, Arsenik-, Schwefel- und Kupferkies, Wolfram, Antimon-, Wismuth-, Molybdän- und Eisenglanz, so wie mit Quarz und Steinmark) in grösseren Stücken in Stadeln geröstet. Man giebt ihnen ein Röstbett von Holz zur Unterlage, schichtet sie mit Braunkohlen, und bedeckt sie mit Kohlenklein. Nachdem sie mürbe gebrannt sind, werden sie nass gepocht, auf Stossheerden verwaschen, und dann in Flammöfen (Brennöfen) geröstet, worauf ein nochmaliges Verwaschen folgt.

Auf den Vorschlag von Plattner und von Michell hat man auch die gerösteten Schliche in hölzernen Bottigen mit heisser Chlorwasserstoffsäure übergossen, welche einen Theil der noch vorhandenen Oxyde auflöst*).

In Cornwall wird das geförderte Erz durch Handscheidung zuvörderst in reines und unreines gesondert; das reine wiederum in derbes (best works), reiches und armes; das unreine in kupfriges, kiesiges und wolframreiches. Die einzelnen Sorten des reinen Erzes werden, jede für sich, nass gepocht, verwaschen und verschmolzen; die des unreinen Erzes werden zuvörderst in Flammöfen mit Giftfängen geröstet und dann verwaschen, wobei das kupfrige (vor dem Verwaschen) entweder nass dem Verwittern überlassen und dann ausgelaugt, oder auch mit verdünnter Schwefelsäure behandelt wird, wobei man Kupfervitriol gewinnt.

Durch alle diese Prozesse gelingt aber die Entfernung des Wolframs (wolframsaures Eisen- und Manganoxydul; spec. Gew. = 7,5, also noch schwerer als Zinnstein) nicht. Oxland hat daher vorgeschlagen, den gerösteten Zinnstein im Flammofen mit schwefelsaurem Natron und Kohlenpulver erst reducirend und dann oxydirend zu schmelzen, und das entstandene wolframsaure

*) Es geschieht dies insbesondere zur Entfernung und Verwerthung des Wismuths. Das durch das Wasser gefällte basische Chlorwismuth sammelt man, und reducirt es mit Kohle und Kalk in Graphittiegeln.

Natron durch heisses Wasser auszulaugen, den Rückstand aber auf Heerden zu schlämmen*), und es ist dies Verfahren in Cornwall zur Anwendung gelangt, mit der Modifikation, dass man die aus dem Ofen kommende Masse mit einem Quarzzusatz (um das Zusammenbacken zu verhindern) pocht und verwäscht, da die weitere Verwendung des wolframsauren Natrons, wie es scheint, sich nicht lohnend erweist.

Verschmelzen des Zinnsteins. Die Reduktion des Zinnsteins zu Zinn erfolgt an und für sich ziemlich leicht. Als Zuschlag benutzt man hauptsächlich Schlacken der eigenen Arbeit, bei quarzigem Erz auch wohl Kalk oder Flusspath. Der Prozess erfolgt theils in Schacht-, theils in Flammöfen. Der ersteren bedient man sich im Erzgebirge ausschliesslich, während in Cornwall nur der reine Zinnstein, der lose als Geschiebe vorkommt, in Schachtöfen zu Seifenzinn (stream-tin), der bergmännisch gewonnene und aufbereitete aber in Flammöfen zu Bergzinn (minetin) verschmolzen wird.

Schachtöfen sollen ein reineres Zinn liefern, Flammöfen aber ein grösseres Ausbringen gestatten.

Zu Altenberg im Erzgebirge schmilzt man in Halbhohöfen von etwa 8 Fuss Höhe, deren viereckiger Schacht und Sohle aus Granit bestehen. Der Sohlstein ist vertieft mit einer Neigung nach vorn. Die Form liegt etwa 4 Zoll über jenem. Vor dem Ofen befindet sich ein viereckiger Vorheerd aus Granit, der mit Gestübemasse ausgeschlagen ist. Aus diesem führt eine Stichöffnung zu einem unmittelbar davor liegenden eisernen Kessel (Vortiegel).

Die Beschickung besteht aus dem Zinnstein, dem man $\frac{1}{4}$ seines Gewichts Zinnschlacken zuschlägt. In 24 Stunden werden 30—36 Ctr. des ersteren verschmolzen und daraus etwa 15 Ctr. Zinn gewonnen, welches in den Vortiegel fliesst. Die Schlacken werden zu Ende der Campagne für sich verschmolzen.

Um das Zinn von fremden Metallen möglichst zu befreien, unterwirft man es einer Art Saigerung, die das Pauschen heisst, und darauf sich gründet, dass das unreine Zinn in leichtflüssiges reineres, welches ausfliesst, und in eine strengflüssige Legirung, welche zurückbleibt, zerfällt. Der Pauschheerd ist eine von Lehm oder einer Gusseisenplatte gebildete, nach der Mitte

*) Vorgängige Behandlung mit Salzsäure würde unstreitig zur Entfernung des Eisen- und Manganoxyds viel beitragen.

und nach vorn geneigte Heerdsohle, welche erwärmt und mit glühenden Kohlen beschüttet wird. Indem man das unreine Zinn auf die höheren Stellen bringt, fliesst das reinere durch die Kohlen hindurch in einen Stichheerd, aus dem es ausgeschöpft und nöthigenfalls nochmals gesaigert, dann aber in Platten gegossen wird. Auf dem Heerde bleibt nun eine halbgeflossene Legirung von Zinn mit Eisen u. s. w. in Körnern zurück, welche man zusammenkehrt, und mit einem Hammer beklopft, wobei sie noch Zinn giebt. Hierauf kommen diese Dörner zum Schlackenschmelzen.

Auf diese Art ist es gelungen, das sächsische Zinn ebenso rein wie das englische darzustellen, und den schädlichen Wismuthgehalt auf 0,1 pCt. zu reduciren.

Die Zinnschlacken, entstanden aus der Kieselsäure, den Erden und dem Eisenoxydul der Beschickung, sind grau- oder braunschwarz, mehr oder minder vollkommen geflossen, enthalten aber stets ziemlich viel Zinn, theils metallisch, theils als Oxyd. Sie bestehen theils aus Silikaten von Eisenoxydul, Thonerde, Kalk, theils aus Verbindungen von Zinnsäure und Wolframsäure mit den Basen. Nach Plattner sind es Singulo- und Bisilikate, gemengt mit $\dot{Fe}\dddot{W}$ und $\dot{Fe}\ddot{Sn}$.

1. Erste Schlacke; Lampadius. 2. Aeltere nach dreimaligem Umschmelzen; Derselbe. 3. Neuere, nach zweimaligem Schlackentreiben; Derselbe. 4. Schwarze magnetische Schlacke, Zinnkörner enthaltend; Berthier. 5. Dunkelbraune vom Schlakkentreiben; Derselbe.

	1.	2.	3.	4.	5.
Kieselsäure	20,05	32,00	33,10	16,0	27,5
Thonerde	5,00	8,10	7,33	2,4	8,5
Zinnsäure	25,12	9,01	7,50	$\ddot{Sn}$ 32,0	6,3
Eisenoxydul	30,15	42,51	44,05	41,0	48,2
Manganoxydul	—	—	—	1,7	1,5
Kalk	1,10	1,35	1,47	3,7	3,4
Magnesia	1,23	1,75	1,89	1,7	1,6
Arseniksäure	3,90	4,00	2,95	$\dddot{W}$ 1,0	3,0
Kohle	1,47	—	—	—	—
Zinn	11,22	—	—	—	—
	99,24	98,72	98,29	99,5	100.
Gehalt an Zinn überhaupt	30,96	7,08	5,89	28,17	5,55

Wegen ihres Zinngehalts werden die Schlacken über niedrigen (4½ Fuss hohen) Krummöfen verschmolzen (das Schlackentrei-

ben), und geben ausser einem verhältnissmässig reinen Zinn veränderte Schlacken, welche nass gepocht, verwaschen, und dann mit Dörnern, Härtlingen, Gekrätz und allerlei Abfällen zu einem unreinen Zinn verschmolzen werden.

Ausser den beim Pauschen erwähnten Dörnern bildet sich beim Schlackentreiben eine Art Ofensauen, Härtlinge genannt, die gleich jenen im Wesentlichen eine strengflüssige Legirung von Zinn und Eisen sind, und im Vorheerd aus dem flüssigen Zinn sich absondern. Es sind weisse, spröde, krystallinische Massen, deren Zusammensetzung ist:

	Dörner.		Härtlinge.	
	a.	b.	a.	b.
	Lampadius.	Berthier.	Berthier.	Plattner.
Eisen	25,49	26,44	64,14	17,16
Zinn	68,13	72,52	32,22	80,89
Wolfram	5,14	1,04	1,64	Cu 0,99
Kupfer	0,74	—	98,00	C 0,96
	99,50	100.		100.

Beide Produkte sind isomorphe Mischungen, die Dörner $Fe^3(Sn,W)^4$, die Härtlinge a = Fe^4Sn, b dagegen = $FeSn^2$. Letztere haben ein spec. Gew. = 7,6. Nach der älteren Methode durch Rösten und Schmelzen mit Quarz und Schlacken zu Gute gemacht, geben sie wenig Zinn; wenn man sie aber im Krummofen mit Braunkohlen schichtweise längere Zeit röstet und dann rasch abkühlt, so dringt viel flüssiges Zinn heraus*).

Cotta, das Altenberger Zinnstockwerk: B.- u. H. Ztg. 1860. Nr. 1.
Plattner, das Rösten der Zinnzwitter: Dessen Röstprozesse. S. 233.
Ueber die Reinigung des Zinns: Berg- u. H. Ztg. 1852. S. 342. 702. 1860. Nr. 34. 35.
Lampadius und Plattner, chemisch-hüttenmännische Bearbeitung verschiedener Zinnhüttenprodukte: J. f. pr. Chem. Bd. 16. S. 449.

Zu Schlackenwalde in Böhmen, wo der Zinnstein unter ähnlichen Verhältnissen wie bei Altenberg und Zinnwald (ausserdem aber auch im Seifengebirge) vorkommt, verschmilzt man jenen gleichfalls in Schachtöfen.

Ich habe Gelegenheit gehabt, eine schwarze strahlige Schlacke von dort, welche zum Theil in rechtwinklig vierseitigen Prismen krystallisirt, und ein spec. Gew. von 4,524 hat, näher zu untersuchen**). Ihr bräunlichgraues Pulver löst sich in kochender

*) Roscher: Sächs. Bergw.-Ztg. 1854.
**) Pogg. Ann. Bd. 120. S. 63.

Chlorwasserstoffsäure zu einer intensiv blauen Flüssigkeit auf; Königswasser scheidet kiesel- und zinnhaltige Wolframsäure aus, während die Auflösung Zinnsäure, Eisenoxyd und Manganoxydul enthält. Die Analyse gab:

		Sauerstoff	
Kieselsäure	6,78	3,60	
Zinnsäure	31,98	6,84	17,98
Wolframsäure	36,43	7,54	
Eisenoxydul	21,02	4,67	5,81
Manganoxydul	5,01	1,14	
	101,22		

Da der Sauerstoff der Säuren dreimal so gross ist, wie der der Basen, der der drei Säuren aber = 1 : 2 : 2 ist, so kann man dieses Hüttenprodukt durch die Formel

$$4\dot{R}\dddot{W} + 3\dot{R}^2 \left\{ \begin{matrix} \ddot{Sn} \\ \dddot{Si} \end{matrix} \right\}^3$$

bezeichnen. Die Entstehung des blauen wolframsauren Wolframoxyds beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure beruht entweder auf der direkten Reduktion der Wolframsäure durch das Eisenoxydul, oder vielleicht darauf, dass dieses letztere die Zinnsäure zunächst in Zinnoxydul verwandelt, welches dann die Reduktion hervorbringt.

Nach Walach enthielten Schlacken vom unreinsten Gut 24,06 Kieselsäure, 10,41 Zinnsäure, 24,33 Wolframsäure, 9,0 Thonerde, 20,75 Eisenoxydul, 5,08 Manganoxydul, 3,58 Kalk, 0,37 Magnesia.

Mit der oben erwähnten krystallisirten Schlacke verwachsen findet sich eine in regulär sechsseitigen Prismen krystallisirte Kupfer-Zinn-Legirung, die ein spec. Gew. von 6,994 hat und aus

Zinn	80,83
Kupfer	18,91
	99,74

besteht, d. h. $Cu^3 Sn^7$ oder nahe $CuSn^2$ ist.

Auch eine Art Härtlinge bildet sich in Schlackenwalde in Gestalt äusserst zarter hellgrauer Nadeln, Combinationen zweier quadratischen Prismen, spec. Gew. = 7,534, nach meiner Analyse*):

Zinn	92,01
Eisen	8,05
	100,06

*) A. a. O. S. 54.

enthaltend, d. h. $FeSn^6$ oder $FeSn^7$; sie lösen sich in Chlorwasserstoffsäure etwas schwierig auf.

Ueber die Zinngewinnung zu Schlackenwalde s. Jahrb. d. geol. Reichsanst. 1853. S. 190. — Walach, Zeitschrft. d. östr. Ingenieurvereins. 1862. April.

Verschmelzen des Zinnsteins in Cornwall. 1. Darstellung des Bergzinns (mine-tin) d. h. aus bergmännisch gewonnenem Zinnstein. Das Erz wird gepocht, gewaschen und in Flammöfen geröstet, was in ähnlicher Weise wie zu Altenberg geschieht, und wobei die arsenige Säure gleichfalls in Giftfängen gesammelt wird. Die Röstöfen haben zum Theil eigenthümliche Vorrichtungen zum Wenden des Schlichs. Die weitere Behandlung haben wir schon oben (S. 447) angedeutet.

Das Schmelzen geschieht in Flammöfen bei Steinkohlenfeuerung. Die Beschickung besteht aus dem Erzschlich, aus Steinkohlenklein, und als Flussmitteln aus etwas Kalkstein und Flussspath. Durch lebhaftes Feuer bringt man sie bald zum Schmelzen, rührt sie gut durch, zieht die Schlacken mehrfach ab, und wirft noch etwas Kohlen auf. Hierauf lässt man das Zinn ausfliessen, und giesst es in Blöcke. Die Schlacken von einer Anzahl Schmelzungen, welche im Vortiegel das Metall bedecken, werden für sich verschmolzen, die vom Heerde dagegen gepocht, gewaschen und der Beschickung hinzugefügt.

Das Zinn wird auf dem Heerde eines anderen Flammofens in grossen Quantitäten umgeschmolzen oder vielmehr gesaigert, wobei das reinere Metall in einen eisernen Kessel fliesst, auf dem Heerde aber eine eisenreiche Legirung, die wenig Zinn enthält, zurückbleibt. Alsdann wird es raffinirt, indem man das in dem Kessel enthaltene flüssige Metall mit frischen Holzstangen umrührt, das Schäumen, weil dabei eine lebhafte Gasentwicklung entsteht, wobei fremde Metalloxyde nebst etwas Zinnsäure einen Schaum an der Oberfläche bilden, den man entfernt, worauf das reine Zinn ausgeschöpft wird. Auf dem Boden bleibt ein unreineres, welches nochmals gesaigert wird. Auf diese Art erhält man das Blockzinn, welches, namentlich in den zuerst ausgeschöpften oberen Theilen, sehr rein ist.

2. Darstellung des Seifenzinns (stream-tin). Hierzu dient das Zinnerz der Seifenwerke, welches hauptsächlich nur Eisenoxyd enthält. Das gepochte und gewaschene Erz schmilzt man in 15 Fuss hohen Schachtöfen mit Holzkohlen, die den Kupolöfen ähnlich sind, einen mit Ziegeln gefütterten eisernen Schacht, einen Vor-

heerd und 2 Vortiegel haben. Das ausfliessende Metall, welches in letzteren zu oberst sich sammelt, ist das reinste, das untere wird nochmals in den Ofen gegeben. Jenes schäumt man ebenso wie das Bergzinn, und giesst es in Blöcke von 120—130 Pfd. Es führt den Namen Kornzinn (grain-tin) und kommt in Muldenform in den Handel.

Nach Berthier enthielten die Rückstände vom Umschmelzen des Rohzinns zu St. Austle in Cornwall, welche grau, metallisch, wie Roheisen aussehen und sehr spröde sind:

Eisen	55,6
Kobalt	4,0
Zinn	36,2
Arsenik	4,2
	100.

Derselbe fand eine Zinnschlacke von demselben Orte, welche beim Schmelzen im Schachtofen gefallen, und aufgebläht, schwarzgrau von Farbe war, zusammengesetzt aus:

Kieselsäure	34,4
Zinnoxydul	27,4
Eisenoxydul	17,6
Manganoxydul	3,6
Wolframoxyd	2,0
Kalk	1,2
Magnesia	2,4
Thonerde	10,0
	98,6

In neuerer Zeit verschmilzt man auch das Seifenzinnerz gemeinschaftlich mit dem reinsten bergmännisch gewonnenen Zinnstein (best works) in Flammöfen (7 Th. Erz und 1 Th. Kohlenklein mit gelöschtem Kalk und Flusspath).

In England scheint neuerlich viel Zinn aus Südamerika eingeführt zu werden*). Das unreine wird geschmolzen, granulirt, in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und durch Zinkblech gefällt. Das Chlorzink schlägt man durch Kalkmilch nieder und benutzt den geglühten Niederschlag als Zinkweiss. Bei dem Auflösen solchen Zinns (wobei das Metall im Ueberschuss vorhanden ist) soll Wolfram zurückbleiben.

*) Bolivia oder Ober-Peru (Alta Peru) ist reich an Zinnstein.

Moissenet, die Aufbereitung des Zinnsteins in Cornwall: B.- u. H. Ztg. 1859. Nr. 20—35.
Walach: (Hartmann's) B.- u. H. Ztg. 1862.
Ueber die chemische Reinigung des Zinnsteins: B.- u. H. Ztg. 1852.
Ueber die Zinngewinnung in England: Ebendas. 1853.

ANTIMON.

Dieses Metall kommt theils regulinisch als Regulus Antimonii, theils als Schwefelantimon (Antimonium crudum) in den Handel. Jenes ist indessen selten rein, sondern enthält fast immer Blei, Eisen und etwas Arsenik. Chemisch rein gewinnt man es durch Glühen von Brechweinstein in verschlossenen Tiegeln, Zusatz von Salpeter in kleinen Portionen, um die Kohle fortzubrennen, Uebergiessen des Pulvers mit Wasser und Einschmelzen mit wenig Salpeter. Oder indem man künstlich bereitetes Schwefelantimon durch Wasserstoffgas reducirt.

Antimon hat eine silberweisse Farbe, starken Glanz, ist stets sehr grobblättrig, deutlich krystallinisch, und krystallisirt in Rhomboedern (ist mit Arsenik, Wismuth und Tellur isomorph). Es ist sehr spröde; hat ein spec. Gew. = 6,715, schmilzt sehr leicht, schon bei 425°, kommt in starker Hitze ins Kochen und verflüchtigt sich. Beim Zutritt der Luft erhitzt, entwickelt es weisse Dämpfe von antimoniger Säure. Es wird von Chlorwasserstoffsäure nicht angegriffen, von concentrirter Schwefelsäure und von Königswasser aufgelöst; Salpetersäure oxydirt es, aber das Oxyd ist in der Säure fast unauflöslich.

Das Aequiv. des Antimons wiegt 120,3 und wird mit Sb bezeichnet.

Es hat zwei Oxyde: 1. Antimonige Säure, $\dddot{\mathrm{Sb}}$, früher Antimonoxyd genannt, natürlich als Antimonblüthe oder Weissspiessglanzerz, in zweigliedrigen Formen, sowie als Senarmontit regulär krystallisirend, mithin dimorph, und in beiden Formen mit arseniger Säure isomorph, wird durch Oxydation des Metalls (Erhitzen unter einer Muffel), oder mittelst Salpetersäure, oder durch Digestion des basischen Antimonchlorids mit kohlensaurem Natron erhalten. Sie schmilzt leicht und verflüchtigt sich. 2. Antimonsäure, $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{Sb}}$, wird durch Auflösen von Antimon in Königswasser und Abdampfen mit Zusatz von Salpetersäure, oder dadurch erhalten, dass man Antimon mit 4—6 Th. Salpeter schmilzt, durch Wasser antimonsaures Kali auszieht, und dies mit Salpe-

tersäure digerirt. Das abgeschiedene weisse Hydrat wird erhitzt. Gelbes Pulver, in Säuren wenig löslich; giebt beim Glühen Sauerstoff und verwandelt sich in die folgende Verbindung. — Antimonsaures Antimonoxyd, $\ddot{S}b\ddot{\ddot{S}}b$, durch Glühen von Antimonsäure, findet sich auch als Antimonoker, ist ein weisses Pulver, und wurde früher für eine eigene Oxydationsstufe gehalten und antimonige Säure genannt.

Schwefelantimon. Der antimonigen Säure entspricht das graue Schwefelantimon, SbS^3, welches als Antimonglanz oder Grauspiessglanzerz das Hauptmaterial für die Gewinnung des Metalls und seiner Verbindungen ist, und ausserdem einen Bestandtheil vieler anderen Erze ausmacht. Es krystallisirt im zweigliedrigen System, kann künstlich direkt erhalten werden, ist grau, strahligkrystallinisch, spröde, leichtflüssig, wird beim Erhitzen an der Luft oxydirt, wobei antimonige und schweflige Säure fortgehen, und kann im amorphen Zustande durch Fällung einer Antimonauflösung mittelst Schwefelwasserstoffgas als orangefarbiger Niederschlag erhalten werden, der beim Schmelzen grau und krystallinisch wird. Es ist in Alkalien und Schwefelalkalien auflöslich. Das der Antimonsäure proportionale Sulfid SbS^5 kennt man nur als orangefarbigen Niederschlag (Goldschwefel), den Säuren in löslichen Sulfantimoniaten (seinen Verbindungen mit basischen Schwefelmetallen) hervorbringen.

Antimonerze.

Antimonglanz (Grauspiessglanzerz), $\dddot{S}b$, = 71,5 Antimon und 28,5 Schwefel, ist eigentlich das einzige Erz, welches benutzt wird. Es findet sich auf Gängen und Lagern im Schiefergebirge, im Gneis u. s. w., gewöhnlich begleitet von anderen Antimon enthaltenden Verbindungen, so wie von Quarz, Kalkspath, Schwerspath u. s. w.

Antimonblüthe und Antimonoker (s. oben) sind sekundäre Bildungen. Gediegen Antimon, Arsenikantimon, Rothspiessglanzerz kommen seltener vor. Ausserdem sind folgende Erze reich an Antimon: die Schwefelantimonbleiverbindungen, nämlich Zinkenit, Plagionit, Jamesonit, Boulangerit, Heteromorphit (Federerz), Geokronit, so wie ferner: Berthierit, Kupferantimonglanz, Bournonit, die Fahlerze, viele Silbererze, Antimonnickel, Antimonnickelglanz u. s. w.

Das Ausschmelzen des Schwefelantimons.

Es ist dies ein sehr einfacher Prozess, der die Trennung des reinen Erzes von den beigemengten Gebirgs- und Gangarten bezweckt, und der darauf beruht, dass das Schwefelantimon bei einer Temperatur schmilzt, bei welcher nichts von jenen flüssig wird. An den verschiedenen Orten bedient man sich verschiedener Vorrichtungen hierzu.

Zu Wolfsberg am Harz werden die fast reinen Erze für sich ausgehalten, die übrigen aufbereitet. Man bringt sie dann in Tiegel, welche im Boden Löcher haben und auf kleineren Tiegeln stehen, um welche man heisse Asche schüttet.

Eine ganze Reihe solcher Gefässe wird auf beiden Seiten mit einer niedrigen Mauer aus losen Steinen umgeben, die Zwischenräume für den Luftzug haben. Die mit Erz gefüllten Tiegel werden bedeckt, und durch glühende Kohlen, mit denen sie umschüttet werden, zum Glühen erhitzt, wobei das Schwefelantimon in die untergestellten Tiegel fliesst. Schliche schmilzt man in einem Flammofen, auf dessen Heerd die Tiegel stehen, oder unmittelbar auf jenem, der dann eine Neigung zum Abfliessen des Produkts hat. Aehnlich verfährt man in Ungarn, wo die untergesetzten Gefässe in die Erde gegraben werden. In Frankreich hat man das Erz in konischen Töpfen in Flammöfen erhitzt.

An andern Orten, z. B. im Dept. der Ardêche in Frankreich, füllt man das Erz in irdene Röhren, welche nach vorn geneigt sind und in einem Flammofen liegen. Jede fasst etwa 500 Pfd., und wird von 3 zu 3 Stunden neu besetzt. Das Schwefelantimon fliesst in eiserne mit Lehm ausgestrichene Tiegel, und erstarrt darin zu Kuchen von 85 Pfd. Ebendaselbst (zu Malbosc) sind neuerlich auch vertical stehende Röhren mit Vortheil benutzt worden, deren jede 500 Pfd. Erz aufnimmt.

Auch in Flammöfen kann man das Ausschmelzen des Schwefelantimons vornehmen, obwohl dabei ziemlich viel Antimon sich verflüchtigt (Sternhütte bei Linz am Rhein).

Das Produkt kommt als Antimonium crudum sofort in den Handel, oder dient zur Darstellung des Metalls, des Regulus Antimonii. Es ist stets mit Schwefeleisen verunreinigt, oft auch mit vielem Schwefelblei, ist arsenik- und kupferhaltig u. s. w.

Darstellung des metallischen Antimons.

Durch Schmelzen von Schwefelantimon mit Eisen erhält man das Metall, Regulus Antimonii, und Schwefeleisen, analog der Niederschlagsarbeit beim Bleiglanz. Man macht in Tiegeln Stabeisenabfälle glühend, schüttet 2—2½mal so viel Schwefelantimon hinzu, bringt das Ganze in Fluss, rührt es gut um, und giesst es aus, worauf sich das unten abgeschiedene Metall (Regulus) leicht von der Decke von Schwefeleisen trennen lässt.

Eine andere Methode, welche ein weniger eisenhaltiges Produkt liefert, gründet sich darauf, dass antimonsaures Antimonoxyd, in einem gewissen Verhältniss mit Schwefelantimon geschmolzen, sich mit diesem zu Metall und schwefliger Säure zersetzt. $3\,\dddot{Sb}\overset{\therefore\therefore}{Sb} : 4\,\overset{'''}{Sb} = 12\,\ddot{S},\ 10\,Sb$. Der Theorie nach würden also $\frac{3}{5}$ des Erzes vollkommen oxydirt werden müssen, und auf die unzersetzten $\frac{2}{5}$ einwirken. Dieser Prozess ist mithin ganz analog dem Verschmelzen von Bleiglanz in Flammöfen, wird auch in solchen vorgenommen, und hat dieselben beiden Perioden. In der Röstperiode muss das Erz unter fortgesetztem Wenden nur so weit erhitzt werden, dass es weder zusammenbackt noch schmilzt; in der zweiten wird die Hitze verstärkt. Da das Metall aber gewöhnlich noch Schwefelantimon enthält, so wird es auf dem Heerde oder in Tiegeln mit Kohle umgeschmolzen. Wo schwefelsaures Natron, roher Weinstein u. s. w. durch ihren Preis anwendbar sind, setzt man sie hinzu, und gewinnt leichter und schneller das Metall.

Simonin gab eine ausführliche Beschreibung des Verfahrens auf der Hütte zu Septèmes im Dpt. du Rhône*).

Der im Handel vorkommende Regulus Antimonii, welcher hauptsächlich mit Blei als Legirung zum Letternguss gebraucht wird, bildet flache halbrunde Kuchen, deren Oberfläche in Folge der krystallinischen Struktur einen Stern zeigt, welcher beim Erstarren des Metalls unter einer Decke von Schwefelantimon am schönsten hervorgebracht wird.

ARSENIK.

Metallisches Arsenik kommt, wenngleich unrein, in der Natur als gediegen Arsenik oder Scherbenkobalt, und im Handel

*) B.- u. H. Ztg. 1859. Nr. 21. 22.

als Fliegenstein vor. Man kann daraus reines Arsenik erhalten, wenn man es mit etwas schwarzem Fluss mengt, und in einen kurzhalsigen Kolben bringt, den man in einem Tiegel zur Hälfte in Sand stellt, während man einen anderen Tiegel verkehrt darüber deckt, und das Ganze erhitzt. Es sublimirt sich dann in den oberen Tiegel.

Das Arsenik bildet stahlgraue stark glänzende Krystalle, Rhomboeder, die gleiche Form mit denen des Antimons, Tellurs und Wismuths haben. Es ist sehr spröde, hat ein spec. Gew. = 5,7—5,96. Beim Erhitzen schmilzt es nicht, sondern verflüchtigt sich leicht in Gestalt von Dämpfen, welche einen eigenthümlichen (knoblauchartigen) Geruch besitzen, was ein Hauptkennzeichen für die Gegenwart dieses Metalls ist.

An der Luft verliert es allmälig seinen Glanz, und wird grau, was man der Bildung eines Suboxyds zuschreibt. Bei Luftzutritt erhitzt, verbrennt es mit bläulichweisser Flamme und unter Entwicklung weisser Dämpfe, welche von arseniger Säure herrühren. Von Säuren, insbesondere Salpetersäure und Königswasser, wird es aufgelöst.

Das Aequiv. des Arseniks ist = 75 und wird mit As bezeichnet.

Man kennt drei Oxyde, ein Suboxyd, arsenige Säure und Arseniksäure; beide letzteren haben dieselbe Zusammensetzung wie die entsprechenden Säuren des Antimons.

Arsenige Säure, 1 At. Arsenik und 3 At. Sauerstoff, $\dddot{A}s$, = 75,75 Arsenik und 24,25 Sauerstoff. Diese Verbindung, welche hie und da als sekundäre Bildung aus Arsenikerzen als Arsenikblüthe vorkommt, ist das wichtigste Präparat des Metalls, und wird im Grossen absichtlich oder als Nebenprodukt gewonnen. Sie führt den Namen weisser Arsenik (Giftmehl, Hüttenrauch, weisses Arsenikglas). Sie bildet, frisch bereitet, ein vollkommen durchsichtiges farbloses Glas, welches ihren amorphen Zustand darstellt. Dieses Glas wird aber allmälig undurchsichtig, porzellanartig, indem die Säure in den krystallinischen Zustand übergeht, womit eine Abnahme des spec. Gew. verbunden ist. Nur unter einem etwas stärkeren Druck als der der Atmosphäre, schmilzt sie zu jenem Glase, sonst aber bildet sie immer ein krystallinisches Pulver oder grössere deutliche Krystalle, welche häufig an den Röstöfen arsenikhaltiger Erze beobachtet werden können. Es sind reguläre Oktaeder. Die arsenige Säure ist aber morph, indem sich unter gewissen Umständen auch prismati-

sche zweigliedrige Krystalle bilden; in beiden Formen ist sie zugleich mit den entsprechenden der antimonigen Säure isomorph.

Sie ist sehr schwerlöslich in Wasser, leichter in Chlorwasserstoffsäure. Löst man in letzterer in der Hitze die glasige Säure auf, so ist die Abscheidung jedes Krystalls aus der erkaltenden Flüssigkeit mit einer Lichterscheinung verbunden. Sie ist leicht flüchtig, und bildet geruchlose Dämpfe; nur wenn sie mit Kohle oder überhaupt reducirenden Körpern erhitzt wird, giebt sie die eigenthümlich riechenden Dämpfe von metallischem Arsenik. Sie wirkt auf den Organismus als starkes Gift, ist eine schwache Säure, und bildet mit den Basen grossentheils sehr lockere Verbindungen. Auf Verbindungen, welche leicht Sauerstoff abgeben, wirkt sie reducirend.

Arseniksäure, 1 At. Arsenik und 5 At. Sauerstoff, $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}$, 65,22 Arsenik und 34,78 Sauerstoff enthaltend, wird durch Erhitzen der arsenigen Säure mit Salpetersäure oder Königswasser und Abdampfen erhalten. Sie ist eine milchweisse feste Masse, die an der Luft Feuchtigkeit anzieht, und mit Wasser krystallisirende Hydrate bildet. Beim Glühen zerlegt sie sich in arsenige Säure und Sauerstoff. Sie ist eine starke Säure, die mit der Phosphorsäure grosse Aehnlichkeit hat. Ihre Salze haben dieselbe Krystallform wie die entsprechenden phosphorsauren Verbindungen.

Arsenikwasserstoff ist ein sehr giftiges brennbares Gas, welches durch Einwirkung verdünnter Säuren auf Arsenikzink entsteht. Erhitzt, zerlegt es sich in seine Bestandtheile, worauf sich die Methode von Marsh zur Auffindung des Arseniks in den kleinsten Mengen gründet.

Schwefelarsenik. Wenigstens 4 Verbindungen sind bekannt, unter denen folgende die wichtigsten sind:

1. Unterarseniges Sulfid, AsS^2 = 70 Arsenik und 30 Schwefel. Es führt den Namen Realgar, und kommt im Mineralreich in schönen rothen zwei- und eingliedrigen Krystallen vor. Künstlich wird es leicht durch Zusammenschmelzen seiner Bestandtheile erhalten. Das im Grossen dargestellte führt den Namen rothes Arsenikglas, und wird durch Destillation eines (zufälligen oder absichtlichen) Gemenges von Schwefelkies und Arsenikkies aus irdenen Retorten, und Umschmelzen in gusseisernen Kesseln bereitet, enthält aber oft eine beträchtliche Menge arseniger Säure beigemengt. Es bildet rothe oder braune Massen von muschligem Bruch, ist leicht schmelzbar, flüchtig, verbrennt an der Luft zu schwefliger und arseniger Säure und dient als

Farbe, in der Kattundruckerei (zur Reduktion des Indigo) und in Feuerwerkssätzen zum Weissfeuer (Gemenge mit Salpeter und Schwefel).

2. Arseniges Sulfid, AsS^3, der arsenigen Säure entsprechend, 61 Arsenik und 39,61 Schwefel. Es findet sich als Auripigment (Operment, Rauschgelb) in der Natur, und wird im Grossen auf Arsenikwerken durch Zusammenschmelzen von 7 Theilen arseniger Säure und 1 Th. Schwefel in eisernen Kesseln und Sublimation des Produkts gewonnen, welches man nöthigenfalls noch raffinirt. Es enthält gleichfalls oft viel arsenige Säure, weil jenes Verhältniss ganz unrichtig ist, und nur 1⅓ Th. arsenige Säure auf 1 Th. Schwefel genommen werden müsste. Auf nassem Wege erhält man dieselbe Verbindung, wenn eine saure Auflösung von arseniger Säure mit Schwefelwasserstoffgas gefällt wird.

Das Operment kommt in gelben, selten durchscheinenden, amorphen Stücken vor, ist leichtschmelzbar und flüchtig und dient als Farbe. Die bei Röstprozessen sich sublimirende krystallisirte arsenige Säure ist oft durch kleine Mengen Schwefelarsenik roth oder gelb gefärbt.

3. Arseniksulfid, AsS^5, der Arseniksäure entsprechend, 48,3 Arsenik und 51,7 Schwefel enthaltend, kann nur aus den Auflösungen von Sulfarseniaten durch eine Säure erhalten werden, ist heller gelb, sonst dem vorigen sehr ähnlich.

Die beiden letzteren Schwefelungsstufen sind Sulfosäuren, und das arsenige Sulfid insbesondere ist als solche in vielen Erzen enthalten.

Arsenikerze.

1. Gediegen Arsenik, Scherbenkobalt, ein mehr oder minder reines Metall.

2. Arsenikblüthe, die natürliche arsenige Säure, ein sekundäres Erzeugniss.

3. Realgar; und 4. Auripigment (s. oben).

5. Arsenikeisen, wovon zwei Arten, nämlich $FeAs$ und Fe^4As^3 vorzukommen scheinen.

6. Arsenikkies, $\overset{\prime\prime}{Fe} + FeAs$.

Namentlich die beiden letzteren sind das Material für die ausschliessliche Gewinnung des Arseniks.

Ausserdem aber giebt es eine Menge anderer Erze, welche Arsenik enthalten und bei deren Verarbeitung daher, da sie fast

immer geröstet werden, arsenige Säure als Nebenprodukt erhalten wird.

Es sind dies vorzüglich: Speiskobalt, Kobaltglanz, Weiss- und Rothnickelkies, Arseniknickelglanz, Arsenikfahlerz, lichtes Rothgültigerz; so wie Arseniksilber, Arsenikantimon, Dufrenoysit, Kupferblende, Geokronit. Ausserdem kommen arseniksaure Salze vor: Pharmakolith, Skorodit, Arseniksinter, Würfelerz, Arseniosiderit, Nickeloker, Kobaltblüthe, Euchroit, Olivenit, Strahlerz, Kupferschaum, Erinit, Linsenerz, Zinkarseniat, Mimetesit u. s. w.

Gewinnung des metallischen Arseniks.

Sie ist von untergeordneter Bedeutung. Man bringt entweder das natürliche, den Scherbenkobalt, als solches in den Handel, oder man destillirt Arsenikkies mit etwas Kohlenpulver in thönernen Cylindern, indem man Eisenbleche einschiebt und Vorlagen anlegt, in welchen das Arsenik als krystallinisches Sublimat sich ansetzt.

Gewinnung der arsenigen Säure.

Von der gelegentlichen Gewinnung des weissen Arseniks beim Rösten von Kupfer-, Silber- und Zinnerzen ist schon mehrfach die Rede gewesen. Auch bei der Verarbeitung von Nickel- und Kobalterzen liefert der Röstprozess grosse Mengen. Hier ist daher nur der alleinigen Arsenikdarstellung auf sogenannten Gifthütten zu erwähnen. Das Material ist ausschliesslich Arsenikeisen und Arsenikkies, und das Verfahren besteht darin, diese in einer Art Muffelofen zu rösten, wobei arsenige Säure sich verflüchtigt und Eisenoxyd zurückbleibt.

Zu Reichenstein in Schlesien, wo sich eine der grössten und am besten eingerichteten derartigen Anlagen befindet, macht man ein Gemenge von Arsenikeisen und Arsenikkies zu Gute, welches im dortigen Serpentin lagerartig vorkommt. Es wird als Schlich angewendet. Die Oefen sind Flammöfen, in denen eine aus feuerfestem Thon construirte grosse Muffel liegt, welche durch die Flamme von unten und von den Seiten erhitzt wird, die zuletzt in einen gemeinsamen Schornstein tritt. Der Erzschlich wird durch eine Oeffnung in der Wölbung der Muffel auf den Boden derselben gebracht und dort fortwährend gewendet, weshalb zum Schutz der Arbeiter die Vorderwand des Ofens noch mit einem Mantel umgeben ist, der den Zug von unten erhält und in eine

Esse mündet. Die Arsenikdämpfe gelangen aus der Muffel in einen abwärts geneigten Kanal, von hier in einen horizontalen. Hier schlägt sich die meiste arsenige Säure nieder. Zur vollständigen Verdichtung ist aber ein sogenannter Giftthurm angebaut, in welchem der Luftstrom zuerst durch mehrere trichterartige Räume, dann in Kammern von 12 Fuss Länge und 8 Fuss Höhe und zuletzt in die freie Luft tritt.

Man bringt 9—10 Ctr. Erzschlich auf den Boden der Muffel und giebt schwache Glühhitze; nach etwa 12 Stunden zieht man die Abbrände aus der vorderen Oeffnung und lässt sie in ein unter dem Ofen befindliches Gewölbe fallen, wo sie durch Wasser abgekühlt werden. Sie sehen braunroth aus, enthalten neben vielem Eisenoxyd auch noch eine beträchtliche Menge arseniksaures Eisenoxyd mit etwas Gold. (S. Gold.)

Die arsenige Säure der Condensationsräume ist ein lockeres krystallinisches Pulver (Arsenikmehl, Giftmehl). Theils um sie zu reinigen, theils um ihr die im Handel verlangte Form massiver Stücke zu geben, wird sie raffinirt. Zu diesem Zweck stehen mehre gusseiserne Kessel nebeneinander über einem Feuerraum. Auf ihren Rand setzt man drei eiserne Ringe, auf den oberen eine Haube mit einem Röhrenansatz, der in mehre Condensationskammern führt. Jeder Kessel wird mit 3½ Ctr. Giftmehl beschickt, in allen Verbindungen sorgfältig lutirt und dann so gefeuert, dass nicht durch zu schwache Hitze zu viel als Mehl sich sublimirt. Nach Beendigung der Arbeit und erfolgter Abkühlung findet man die Innenseite der Ringe mit geschmolzener glasiger Säure (Arsenikglas) überzogen. Das pulverige Sublimat kommt zur nächsten Arbeit.

Die Hauptconsumtion geschieht bei der Darstellung grüner Farben (Schweinfurter Grün etc.), bei der Glasfabrikation, zur Darstellung von Arseniksäure oder von arseniksaurem Natron, welche bei der Gewinnung von Anilinfarben gebraucht werden, zum Tödten von Ungeziefer u. s. w.

WISMUTH.

Das im Grossen dargestellte Wismuth ist niemals ganz rein; man findet darin Silber (oft ziemlich viel), Eisen, Blei, Arsenik, Schwefel u. s. w. Wenn man basisch salpetersaures Wismuthoxyd im Kohlentiegel oder mit schwarzem Fluss schmilzt, erhält man es rein.

Es zeichnet sich durch seine röthlichweisse Farbe, grossblättrige Textur und Sprödigkeit aus. Es krystallisirt sehr leicht, besonders wenn man es schmilzt, und von Zeit zu Zeit etwas Salpeter darauf wirft, bis die Oberfläche nicht mehr mit Farben anläuft, es dann möglichst langsam erkalten lässt, und das noch flüssige Innere ausgiesst. Die Krystalle, welche man lange für Würfel hielt, sind Rhomboeder mit einem Endkantenwinkel von 87° 40′, spaltbar nach der geraden Endfläche, oft zwillingsartig verwachsen, treppenförmig vertieft und bunt angelaufen. Das Wismuth ist isomorph mit Antimon, Arsenik und Tellur.

Das spec. Gew. des rohen Wismuths ist nach Marchand und Scheerer = 9,783, das des reinen = 9,799, wird aber durch starken Druck = 9,779 — 9,655 — 9,556.

Es ist eines der leichtflüssigsten Metalle, denn sein Erstarrungspunkt liegt bei 264°. Die bekannte Erscheinung, dass beim Erstarren ein Theil des Metalls aus der Oberfläche herausgepresst wird, rührt nicht von einer Ausdehnung her, und zeigt sich nach Schneider nicht bei reinem, sondern nur bei unreinem, insbesondere schwefelhaltigem Wismuth. Nach Demselben ist der herausgepresste Theil fast reines Metall. In starker Hitze ist es flüchtig. An der Luft oxydirt es sich beim Erhitzen und brennt mit blauer Flamme. Salpetersäure löst es leicht auf. Die nicht zu sauren Wismuthauflösungen werden durch Wasser gefällt, indem basische Salze sich niederschlagen.

Das Aequiv. des Wismuths ist = 208 und wird mit Bi bezeichnet.

Wismuth ist ein Bestandtheil des Rose'schen Metalls und vieler leichtflüssigen Legirungen, die gewöhnlich noch Zinn und Blei (Kadmium) enthalten, und die als Metallbäder so wie beim Stereotypenguss und zum Abformen von Holzschnitten, auch als Sicherheitsscheiben in Dampfkesseln gebraucht werden. Eine daraus sich absondernde krystallisirte Verbindung, welche 15,76 Zinn, 26,56 Blei und 57,68 Wismuth enthält, ist = Pb + Sn + Bi.

Auch das Wismuth legirt sich gleich dem Blei mit Zink nur innerhalb bestimmter Grenzen. Schmilzt man gleiche Theile beider zusammen, so erhält man nach Matthiessen*) zwei Legirungen, nämlich wismuthhaltiges Zink, welches 2,40—2,48 pCt. Wismuth enthält, und zinkhaltiges Wismuth, dessen Zinkgehalt höchstens 14,3 pCt. beträgt. Während in jener auf 1 At. Wis-

*) J. f. pr. Chem. Bd. 84. S. 323.

muth etwa 300 At. Zink kommen, ist letztere eine Mischung aus gleichen Atomen, Zn + Bi (berechnet = 86,5 Wismuth und 13,5 Zink).

Wenn man, nach Pierre, arsenikhaltiges Wismuth mit einigen Proc. Zink unter Kohlen glüht, so verflüchtigt sich das Arsenik mit dem Zink, was von Riekher bestätigt wird.

Wismutherze.

Am häufigsten ist das gediegene Wismuth; minder häufig ist Wismuthglanz (Schwefelwismuth), Wismuthoker (Oxyd), Wismuthspath (kohlensaures Wismuthoxyd), und selten andere wismuthhaltige Verbindungen: Kupferwismutherz, Nadelerz, Tellurwismuth u. s. w.

Zur Darstellung des Metalls dient das gediegene Wismuth; aus wismuthhaltigen Kobalterzen erhält man, wie bei diesen angeführt wird, durch Saigern eine gewisse Menge; eine andere sammelt sich zuweilen bei der Smaltebereitung in den Häfen unter der Speise.

Das Saigern oder Ausschmelzen des leichtflüssigen Wismuths geschah bei Schneeberg in Sachsen früher in eisernen Röhren, welche geneigt in einem niedrigen Ofen eingemauert waren. Das Metall floss in warm gehaltene Schalen, aus denen es ausgeschöpft und in Formen gegossen wurde. Neuerlich hat Plattner eine verbesserte Construktion angegeben, wonach 4 gusseiserne Röhren in schräger Lage die Erze aufnehmen. Die Flamme umspielt die Röhren, und schlägt in 5 Essen, welche in eine gemeinsame ausmünden, und die mit Schiebern zur Regulirung der Hitze versehen sind. Auch der Saigerheerde bedient man sich für denselben Zweck*).

In dem abgesaigerten Erz bleibt noch etwa ⅓ des Wismuths zurück; wird dasselbe auf Nickel und Kobalt verarbeitet, so gewinnt man es in und neben wismuthhaltiger Speise und es kann aus derselben auf einem Heerde abgesaigert werden.

Wenn der Preis des Wismuths es lohnend erscheinen lässt, gewinnt man es auch als Nebenprodukt; so z. B. bei der Reinigung des Zinnsteins (S. 447), oder aus wismuthreicher Glätte (S. 373)**).

*) Gewinnung des Wismuths durch Tiegelschmelzung. B.- u. H. Ztg. 1862. S. 422.

**) Ueber Wismuthgewinnung zu Joachimsthal. Patera: Polytechn. Centr. 1862. S. 766.

Beim Verschmelzen von Schneeberger Wismuth-Saigergekrätz mit Soda und Kohle im Flammofen bildet sich metallisches Wismuth und eine Speise, welche grauweiss, blättrig ist, ein spec. Gew. = 7,617 hat und nach C. Winkler*) enthält:

Schwefel	7,71
Arsenik	14,49
Wismuth	52,96
Nickel	10,49
Kobalt	8,10
Eisen	6,21
	99,96

Wenn die Speise kein beigemengtes Wismuth enthält, so ist sie im Ganzen = R (As, Bi, S) oder = 4 RS + 3 R (As, Bi).

KOBALT.

Reines Kobalt wird erhalten, wenn man oxalsaures Kobaltoxyd unter einem metallfreien Glase in der Weissglühhitze reducirt, oder in pulveriger Form, wenn man ein Oxyd des Kobalts in Wasserstoffgas erhitzt.

Es hat eine grauschwarze Farbe, ist körnig, spröde; wiegt im compakten Zustande 8,5—8,7, im pulverigen 8,95. Erst in sehr hoher Temperatur schmilzt es. Von verdünnten Säuren wird es langsam, von Salpetersäure und Königswasser leicht aufgelöst. Die Kobaltauflösungen sind roth gefärbt mit wenigen Ausnahmen.

Das Aequivalent des Kobalts ist = 30 und wird mit Co bezeichnet.

Man kennt mit Sicherheit zwei Oxyde. Das Kobaltoxyd, $\dot{\mathrm{Co}}$, durch Erhitzen vom Hydrat oder Carbonat bei Luftausschluss erhalten, ist ein graues Pulver. Kobaltsesquioxyd, $\dddot{\mathrm{Co}}$, entsteht, wenn eine Kobaltauflösung mit Chlor und einem Alkali behandelt wird, als schwarzer wasserhaltiger Niederschlag. Wenn man Kobaltoxydhydrat, kohlensaures oder oxalsaures Kobaltoxyd oder das Hydrat des Sesquioxyds an der Luft oder in Sauerstoffgas glüht, so entsteht eine viel beständigere Verbindung, $\dot{\mathrm{Co}}\dddot{\mathrm{Co}}$, welche durch starke Hitze in $\dot{\mathrm{Co}}^4\dddot{\mathrm{Co}}$ überzugehen scheint.

Ein mehr oder minder reines Kobaltoxyd, dessen Hauptbestandtheil $\dot{\mathrm{Co}}\dddot{\mathrm{Co}}$ ist, wird im Grossen für Porzellan- und Glas-

*) B.- u. H. Ztg. 1859. Nr. 37.

malerei dargestellt. Man gewinnt es aus kobalt- und nickelhaltigen Erzen, welche auf die beim Nickel anzuführende Art behandelt werden, und scheidet es von diesem durch Fällung mit Chlorkalk, worauf man das Sesquioxyd theils mässig glüht, theils der Weissglühhitze aussetzt. Es wird in England viel zum Bemalen von Fayence verbraucht und soll nickelfrei sein.

Das Kobaltoxyd hat die Eigenschaft, Glasflüsse, Email, Glasuren blau zu färben. Hierauf beruht seine Anwendung für sich und zur Darstellung der Smalte.

Kobalterze.

Die wichtigsten derselben sind:

1. Speiskobalt, eine isomorphe Mischung R^mAs^n, worin R Kobalt, Nickel und Eisen, $m:n = 4:3$, $1:1$, $3:4$, $2:3$ (Tesseralkies) ist. Krystallisirt regulär, und ist oft reicher an Nickel als an Kobalt, in welchem Fall es häufig mit einem *grünen* Oxydationsprodukt (basisch arseniksaures Nickeloxyd vorzugsweise enthaltend) sich bekleidet, während die kobaltreicheren Abänderungen einen rothen Ueberzug (durch arseniksaures Kobaltoxyd gefärbt) zeigen. Nach den vorhandenen Analysen schwankt der Kobaltgehalt von 3—24 pCt., der Nickelgehalt von 0—35 pCt., der Eisengehalt von 1—18 pCt.

2. Kobaltglanz, $\overset{\prime\prime}{Co} + CoAs$, fast immer etwas Eisen, selbst ein wenig Nickel enthaltend, oft krystallisirt (isomorph mit dem Schwefelkies). Enthält 30—34 pCt. Kobalt und 1—6 pCt. Eisen. Im Siegenschen kommt eine Abänderung (faseriger Speiskobalt, Stahlkobalt) vor, welche nur etwa 9 pCt. Kobalt neben 25—28 pCt. Eisen enthält, und eine isomorphe Mischung von 1 At. der Kobaltverbindung und 3 At. der entsprechenden Eisenverbindung (welche heteromorph und als Arsenikkies zweigliedrig ist) darstellt.

3. Schwarzer Erdkobalt, $(\dot{Co}, \dot{Cu})\ddot{Mn}^2 + 4\dot{H}$.

Ausser diesen kommen noch folgende Kobalterze vor, und werden zum Theil gelegentlich mit jenen gewonnen: Kobaltnickelkies, Kobaltarsenikkies, Kobaltblüthe, Kobaltvitriol u. s. w.

In den meisten Fällen ist das Kobalt in seinen Erzen von Nickel begleitet, wie dies auch umgekehrt der Fall ist.

In neuerer Zeit hat sich die technische Wichtigkeit des Kobalts verringert, da die Smalte grossentheils durch das künstliche Ultramarin verdrängt worden ist.

Darstellung der Smalte.

Die Smalte ist ein durch Kobaltoxyd blau gefärbtes Kaliglas, welches auf Blaufarbenwerken dargestellt wird, und als mehr oder minder feines Pulver in den Handel kommt.

Die dazu erforderlichen Substanzen sind: 1. Kobalterze; 2. Kieselsäure (Quarz); 3. Potasche, d. h. kohlensaures Kali.

Die Kobalterze. Nur wenige Blaufarbenwerke haben den Vortheil, reine nickelfreie Kobalterze in hinreichender Menge verwenden zu können, wie dies z. B. auf dem zu Modum in Norwegen der Fall ist, wo der reine Kobaltglanz von Skuterud verarbeitet wird. An anderen Orten, z. B. bei Schneeberg in Sachsen, ist Speiskobalt das Hauptmaterial, der zum Theil mit Wismuth gemengt ist, welches zuvörderst durch Aussaigern entfernt wird. Aber selbst das reinste Erz ist fast stets mit Kupferkies, Schwefelkies (Bleiglanz, Blende) und mit Theilen des Gesteins vermengt.

Die Erze werden gepocht und zu Schlich gezogen, wodurch wenigstens die erdigen Beimengungen sich grösstentheils entfernen lassen. Alsdann werden sie geröstet, um das Kobalt zu oxydiren, Schwefel und Arsenik zu verflüchtigen. Dies Rösten darf aber nur dann vollständig geschehen, wenn die Erze sehr rein sind, insbesondere kein Nickel enthalten. Verwandelt man nämlich durch Entfernung des Arseniks auch das Nickel in Oxyd, so löst sich dies gleichzeitig mit dem Kobaltoxyd in dem Glase auf, und verändert die rein blaue Farbe desselben in eine schmutzig röthliche, oder modificirt sie wenigstens nicht zu ihrem Vortheil. Bleibt aber durch unvollständiges Rösten eine gewisse Menge Arsenik zurück, so geht beim späteren Schmelzen fast kein Nickeloxyd in das Glas, sondern findet sich als Arseniknickel, eine geschmolzene Masse, Speise, bildend, unter demselben.

Zum Rösten dienen Flammöfen mit niedrigem Gewölbe, welche mit Holz gefeuert werden. Die Arsenikdämpfe treten aus den Zügen in lange Giftfänge, in denen sich viel Giftmehl (arsenige Säure) niederschlägt. 3—5 Ctr. Erzschlich breitet man auf dem Heerde einige Zoll hoch aus, und wendet ihn von Zeit zu Zeit, bis keine Dämpfe mehr erscheinen, oder eine vorläufige Probe den Grad des Röstens bestimmt hat. (Auf Modum röstet man 8—16 Stunden.)

Auf Modum hat man für die ärmeren Erze ein Concentrationsschmelzen eingeführt, indem sie in offenen Tiegeln mit Zusätzen von Eisenhohofenschlacken und Glasbrocken geschmolzen

werden. Dabei verschlacken die erdigen Begleiter, auch viel Eisen wird entfernt und in eine dichte schwarze Schlacke übergeführt, die man abzieht, während das gereinigte Erz in sechs Vertiefungen fliesst, in denen sich zu unterst mehrere Verbindungen bilden, König oder Kobaltmetall genannt, die oft krystallisiren. Es sind theils lange, wahrscheinlich zwei- und eingliedrige gestreifte Prismen, theils grosse metallischglänzende Tafeln, die in einer krystallinischen Masse liegen. Die Farbe ist grau, auf dem Bruch röthlichweiss, stark glänzend. Die Untersuchung gab:

	1. Prismatische Krystalle.	2. Tafelartige Krystalle.	3. Krystallinische Masse.
	Scheerer und	Francis*).	Gude**).
Schwefel	0,16	0,50	0,27
Arsenik	36,02	35,20	31,35
Kobalt	53,71	31,35	33,05
Nickel	—	—	4,57
Eisen	10,05	23,15	0,67
Kupfer	0,86	8,90	30,56
	100,80	99,10	100,43

Hiernach verhalten sich die Aeq. des Arseniks (Schwefels) und der elektropositiven Metalle in

$$1 = 1 : 4{,}44$$
$$2 = 1 : 4{,}3$$
$$3 = 1 : 5{,}17,$$

so dass die Krystalle annähernd = $R^9 As^2$, die krystallinischen Theile = $R^5 As$ sind. Gerade die letzteren sind fast eisenfrei, aber zugleich reich an Kupfer, wie denn das Aeq.-Verhältniss von

	Co(Ni) : Fe	Co(Ni) : Cu
in 1 =	5 : 1	
2 =	$1\frac{1}{4}$: 1	
3 =	$52\frac{1}{2}$: 1	$1\frac{1}{3}$: 1

ist.

Der Quarz, welcher möglichst rein gewählt wird, muss durch Brennen mürbe gemacht werden, so dass er sich pochen lässt. Man pflegt ihn dann zu waschen, in einem Ofen schwach zu glühen und zu sieben.

---

*) Poggend. Ann. Bd. 50. S. 513.

**) In meinem Laborat.

Die Potasche wird nochmals calcinirt; sie kann nicht durch die viel reinere Soda ersetzt werden, weil Kobaltnatrongläser nicht rein blau gefärbt sind.

Der Blaufarbenofen zum Schmelzen der Smalte hat die Construktion eines Glasofens. Ueber zwei etwas abwärts geneigten Rosten aus feuerfesten Steinen erhebt sich der Feuerraum mit einem ähnlichen Gewölbe und einer runden Oeffnung, dem Flammenloch, in der Mitte, durch welches die Flamme in den Arbeitsraum tritt, der kreisrund und mit einem halbkugelförmigen Gewölbe bedeckt ist, in welchem letzteren sich Oeffnungen befinden, die den Zug vermitteln, und den verbrannten Gasen einen Abzug gestatten. Auf der Sohle des Ofens, der Bank, stehen rund um das Flammenloch die Schmelztiegel, Häfen, welche aus feuerfestem Thon gebrannt sind, und vor deren jedem eine Arbeitsöffnung angebracht ist, die nöthigenfalls durch eine eiserne Thür verschlossen wird. Zwei gegenüberliegende grössere durch Thonplatten verschlossene Oeffnungen dienen zum Einsetzen und Herausziehen der Häfen*).

Das Mengen der Materialien zu dem Satz geschieht in Verhältnissen, welche durch die Farbenintensität des Produkts bedingt werden, und man betrachtet sie als Geheimniss der Werke. Im Allgemeinen wird $\frac{1}{4}$ Potasche gegen $\frac{3}{4}$ Quarz und Erz angewendet. Da die Qualität der einzelnen Stoffe, namentlich des Erzes, sich ändert, so pflegt man vor jeder Schmelzung Proben im Kleinen zu machen, um die Farbe des Produkts zu ermitteln. Gleichzeitig fügt man dem Satz etwas arsenige Säure hinzu, welche, wie überhaupt bei der Glasfabrikation, auch hier den Zweck hat, das die Gläser grün färbende Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln. Das Mischen erfolgt in hölzernen Kästen, und jeder Hafen wird mit etwa 3 Ctr. des Satzes beschickt.

Nachdem der Inhalt der Häfen vollkommen geschmolzen ist, schöpft man das blaue Glas mit eisernen Löffeln aus, und giesst es in kaltes Wasser. Bei nickelhaltigen (richtiger gesagt, nickelreicheren) Erzen bleibt auf dem Boden der Häfen die Speise, welche durch untere Oeffnungen abgelassen wird.

Das in Wasser abgeschreckte Glas kommt unter Pochstempel oder Walzen, und wird dann zwischen Granitsteinen mit Wasser fein gemahlen. In den Waschfässern setzt sich das Gröbere zuerst

---

*) S. Beschreibung des Blaufarbenofens von Modum in Scheerer's Metallurgie. S. 215.

ab, welches von neuem gemahlen oder als Streublau verkauft wird. Die Trübe gelangt in andere Fässer, um sich vollständig niederzuschlagen. Dadurch entsteht der Eschel, der wiederholt geschlämmt wird, wodurch die aus der Feinheit der Theilchen hervorgehenden verschiedenen Farbennüancen entstehen. Hierbei zieht zugleich das Wasser ein basischeres schmutzig gefärbtes Glas aus, welches als Sumpfeschel für sich gesammelt wird. Die Eschel werden zuletzt getrocknet und gesiebt.

Die Smalte wird als blaue Farbe, die den Säuren und Alkalien widersteht, vielfach benutzt, ist aber in neuerer Zeit durch das künstliche Ultramarin sehr verdrängt worden*).

Ausser Smalte brachte man besonders früher geröstete Kobalterze für sich als Saflor, oder gemengt mit Quarzsand als Zaffer in den Handel. Neuerlich pflegt man das im Grossen dargestellte schwarze Kobaltoxyd (aus $\dot{Co}$ und $\dddot{\overline{Co}}$ bestehend), welches jedoch niemals ganz rein ist, für die Darstellung blauer Farben auf Glas, Email, Porzellan und Thonwaaren überhaupt in den Handel zu bringen.

Auch eine Verbindung von Zinkoxyd und Kobaltoxyd, Rinmanns Grün, ist wiederum an Stelle grüner Arsenikfarben empfohlen worden.

NICKEL.

Die Darstellung des reinen Metalls ist ganz die des Kobalts.

Es ist silberweiss, dehnbar, so dass man es in Blech und Draht verwandeln kann, stark magnetisch. Sein spec. Gew. giebt man im compakten Zustande = 8,6—9,0 an; das durch Wasserstoffgas reducirte wiegt 8,97—9,26. In der Hitze und zu den Säuren verhält es sich wie Kobalt, nur sind seine Auflösungen fast stets grün gefärbt.

Sein Aequiv. ist = 29 und wird mit Ni bezeichnet.

Man kennt Nickeloxyd, $\dot{Ni}$, und Nickelsesquioxyd (Superoxyd), $\dddot{\overline{Ni}}$. Jenes ist ein graues Pulver, welches durch Kohlenoxydgas leicht reducirt wird. Auf und in manchen Gaar-

---

*) Böbert: Ueber das Modumer Blaufarbenwerk in Karsten's Archiv. Bd. 21. S. 207. Dies zur Zeit meines Besuches (im J. 1844) höchst blühende Werk soll jetzt ebenfalls in Folge des eben erwähnten Umstandes sehr herabgekommen sein.

Vgl. ferner: Ludwig im J. f. pr. Chem. Bd. 51. S. 129.

kupfern, z. B. denen von Riechelsdorf (S. 262. 318), findet man es in regulären Oktaedern krystallisirt.

Nickelerze.

Folgende sind die häufigsten:

1. Rothnickelkies (Kupfernickel), Ni^2As.

2. Weissnickelkies (Arseniknickel), NiAs, und überhaupt die nickelreichen Abänderungen des Speiskobalts.

3. Nickelglanz, besonders Arseniknickelglanz, $\overset{''}{Ni} +$ NiAs; weniger häufig Antimonnickelglanz, $\overset{''}{Ni} +$ NiSb.

4. Nickelhaltiger Magnetkies.

Ausserdem sind nickelhaltig: Meteoreisen, Antimonnickel, Haarkies, Kobaltnickelkies, Nickelwismuthglanz, Pimelit, Nickelsmaragd, Nickeloker. Bei der grossen Aehnlichkeit von Nickel und Kobalt und der nahe gleichen Zusammensetzung aller ihrer entsprechenden Verbindungen ist es leicht erklärlich, dass sie sich gegenseitig fast immer begleiten.

Ein vorzügliches Material für die Gewinnung des Nickelmetalls sind ausser den Erzen die mit dem Namen Speise bezeichneten eigenthümlichen Arsenikverbindungen, welche beim Blei-, Kupfer- und Smalteschmelzen fallen. Ausserdem sind manche Kupfer, z. B. die Krätzkupfer aus Kupferschiefer, so reich an Nickel, dass sie für die Darstellung desselben dienen können.

Darstellung des Nickels im Grossen.

Seitdem eine Legirung von Nickel, Kupfer und Zink, das Neusilber oder Argentan, sehr allgemeine Anwendung gefunden hat, ist die Darstellung des Nickels aus Substanzen, die man früher als werthlos ansah, ein Gegenstand von Bedeutung geworden. Nickelglanz, Roth- und Weissnickelkies, nickelhaltiger Magnetkies und die Nickelspeisen werden dazu besonders benutzt. Das Metall ist in ihnen an Arsenik (Schwefel) gebunden.

Wir stellen im Nachfolgenden Analysen von nickelhaltiger Speise zusammen, und fügen denselben, der Uebersicht ihrer Zusammensetzung wegen, einige schon früher beschriebene bei. Da der Schwefelgehalt von 0—12 pCt. variirt und auf die Berechnung Einfluss hat, so ordnen wir sie nach jenem.

1. Speise aus Baiern. Marchand.
2. Prismatisch krystallisirte Kobaltspeise von Modum. (S. 468 Nr. 1.)

3. Krystallinische ebendaher. (S. 468. Nr. 3.)
4. Tafelartig krystallisirte von dort. (S. 468. Nr. 2.)
5. Kupferspeise von Andreasberg. (S. 285.)
6. Horst an der Ruhr. Plattner*).
7. Schneeberg. Lampadius.
8. Krystallinische Speise. Francis**).
9. Viergliedrig krystallisirte. a. Wöhler***). b. Schlossberger†).
10. Raffinirte Bleispeise von Oker. (S. 239.)
11. Bleispeise von Victor-Friedrichshütte. (S. 239.)
12. Sachsen. Schneider.
13. Freiberg. Dellmann. (S. 251.)
14. Schwarzenfels, Hessen. Wille.
15. Freiberg. Lampadius.
16. Horst an der Ruhr. Schnabel.
17. Dillenburg. Heusler.
18. Analyse von Berthier.
19. Böhmen. Anthon.
20. Dillenburg. Schnabel.
21. Aus ungarischen (Dobschauer) Erzen. Mittel mehrerer Analysen aus meinem Laborat.

	1.	6.	7.	8.	9. a.	9. b.
Schwefel	—	0,62	1,00	1,01	1,65	1,82
Arsenik	36,92	39,71	17,50	34,07	44,10	44,72
Wismuth	—	—	32,10	—	—	—
Nickel	33,43	57,04	40,50	52,58	52,73	49,45
Kobalt	—	0,91	5,02	3,28	—	0,81
Eisen	31,40	Spur	2,10	10,06	} 1,60	0,45
Kupfer	—	0,86	0,22††)	—		1,16
	101,75	99,14	98,44	101,00	100,08	98,41

	12.	14.	15.	16.	17.	18.
Schwefel	2,18	2,55	3,0	4,47	4,80	6,9
Arsenik	35,32	40,47	10,3	38,60	35,15	44,3
Wismuth	13,18	—	18,7	—	—	1,0†††)
Nickel	43,25	52,63	35,5	20,94	40,05	47,2
Kobalt	3,26	Spur	12,4	35,82	—	—
Eisen	0,97	2,72	1,5	Spur	0,90	—
Kupfer	1,57	1,61	2,1	0,67	19,30	—
	99,73	99,98	Pb. 15,3	100,50	100,20	99,4
			98,8			

*) Von Breithaupt als Mineral beschrieben und Plakodin genannt (Pogg. Ann. Bd. 53. S. 631); von Plattner analysirt (Bd. 58. S. 283); von Schnabel und G. Rose und später auch von Plattner als Nickelspeise erkannt (Bd. 84. S. 585. 589. Bd. 85. S. 461).

**) Pogg. Ann. Bd. 50. S. 519.

***) Ebendas. Bd. 25. S. 302. Die Form beschrieb G. Rose ebendas. Bd. 28. S. 433.

†) Ebendas. Bd. 84. S. 589.

††) Silber.

†††) Antimon.

	19.	20.	21.
Schwefel	2,18	7,95	11,93
Arsenik	35,32	31,98	33,33
Wismuth	13,18	—	—
Nickel	43,25	55,57	34,73
Kobalt	3,26	—	12,47
Eisen	0,97	0,60	4,27
Kupfer	1,57	2,93	1,97
	99,73	0,13 *)	98,70
		99,16	

Wenn auch die Speisen im reinen (krystallisirten) Zustande eine bestimmte Zusammensetzung haben, so werden sie doch, vermöge der Art ihrer Bildung, leicht etwas Metall (Blei, Kupfer, Wismuth) oder Schwefelmetall (Stein) einschliessen können. Das erstere lässt sich aus den Analysen nicht entnehmen. Die Menge des Schwefelmetalls hingegen würde man berechnen und in Abzug bringen können. Allein es ist unwahrscheinlich, dass eine in ihrer Masse homogene Speise, wie Nr. 21, eine den 12 pCt. Schwefel entsprechende Menge von Schwefelmetallen beigemengt enthalten sollte. Andererseits ist auch bekannt, dass Schwefel- und Arsenikmetalle unter Umständen isomorph sind**). Demzufolge kann man auch mit Recht die Schwefelmetalle der Speisen als Bestandtheile derselben ansehen.

Häufig ist Wismuth ein Bestandtheil der Speisen; dasselbe muss wegen seiner Isomorphie mit Arsenik den elektronegativen Bestandtheilen zugezählt werden.

Die Berechnung der angeführten Analysen ist hier eine doppelte; zuvörderst ist Arsenik (Antimon, Wismuth) und Schwefel nach Aeq. den übrigen Bestandtheilen gegenübergestellt; andererseits ist der Schwefel gesondert als RS in Rechnung gebracht.

1.	R^9As^2		
2.	R^9As^2	oder	$RS + 24R^9As^2$
3.	R^5As		$RS + 26R^5As$
4.	R^9As^2		$RS + 8R^9As^2$
5.	R^5As		$RS + 13R^5As$
6.	R^7As^2		$RS + 13R^4As$
7.	$R^4(As, Bi)$		$RS + 6R^4(As, Bi)$
8.	R^9As^2		$RS + 8R^5As$

*) Unlösliches.

**) FeS^2 = Schwefelkies hat die Form von $CoS^2 + CoAs$ = Kobaltglanz; FeS^2 = Speerkies hat die Form von $FeS^2 + FeAs$ = Arsenikkies u. s. w.

Nr.	Formel		Zusammensetzung
9. a.	$R^8 As^3$	oder	$RS + 6R^3 As$
b.	$R^5 As^2$		$RS + 5R^3 As$
10.	$R^3 As$		$RS + 5R^4 As$
11.	$R^5 As$		$RS + 3R^6 As$
12.	$R^5 (As, Bi)^2$		$RS + 4R^3 (As, Bi)$
13.	$R^5 As$		$RS + 2R^8 As$
14.	$R^3 As$		$RS + 4R^3 As$
15.	$R^5 (As, Bi)$		$RS + R^6 (As, Bi)$
16.	$R^5 As^2$		$RS + R^3 As$
17.	$R^5 As^2$		$RS + 2R^3 As$
18.	$R^6 As$		$2RS + 3R^2 As$
19.	$R^3 (As, Bi)^2$		$RS + R^2 As$
20.	$R^2 As$		$4RS + 3R^4 As$
21.	$R^3 As^2$		$4RS + 3R^4 As$

Wenn man auch nicht glauben darf, dass die Zusammensetzung der Speisen in ihrem reinen Zustande so mannichfach wechselt, so weiss man doch, dass Arsenikmetalle in mehrfachen Verbindungs- oder Mischungsverhältnissen existiren, ja zum Theil isomorph sind, wie die als Speiskobalt bekannten Mineralien beweisen. Die krystallisirten Kobaltarseniete (Nr. 2—4) sind wahrscheinlich = $R^5 As$, und ihnen entsprechen wohl auch die Speisen Nr. 1, 5, 8, 11, 13, 15. Die viergliedrig krystallisirte Speise Nr. 9 hingegen ist = $R^3 As$, aber in Hinsicht auf Nr. 6 (Plakodin) bleibt es ebenso zweifelhaft, ob diese Speise der Form wie der Mischung nach mit jener übereinstimmt.

Zur Darstellung des Nickels wird die Speise in Flammöfen geröstet. Dabei verliert aber das Arseniknickel bei weitem nicht seinen ganzen Arsenikgehalt. Plattner hat dargethan*), dass durch Behandlung von Arseniknickel unter der Muffel eine constante Verbindung $Ni^4 As$ zurückbleibt.

Um nickelarme Blei- und Kupferspeisen zu Gute zu machen, werden sie concentrirt. In Freiberg geschieht dies durch 2—3maliges Umschmelzen mit bleiischen Vorschlägen, Glättfrischschlacken und Schwerspath, wodurch Werkblei, Kupferstein und concentrirte Speise fällt, welche 15—18 pCt. Kupfer und ebenso viel Nickel und Kobalt enthält. Indem man dieselbe im Flammofen mit Quarz und Schwerspath umschmilzt, wird sie fast eisenfrei, und ist mit einem Gehalt von 40—44 pCt. Nickel und Kobalt und 8—10 pCt. Kupfer verkäuflich.

*) Beitrag zur Erweiterung der Probirkunst. Freiberg 1849.

Verschmelzung nickelhaltiger Kiese. An manchen Orten kommt Nickelglanz (Schwefelarseniknickel oder Schwefelantimonnickel) mit Kupfer- und Schwefelkiesen vor; an anderen findet sich nickelhaltiger Magnetkies oder Eisennickelkies (FeS, NiS). Hierauf hat man in neuerer Zeit eine Gewinnung von Nickel oder vielmehr von nickelreichen Produkten gegründet, welche von den Neusilber-Fabrikanten weiter verarbeitet werden.

Auf der Aurorahütte bei Gladenbach (Dillenburg) wird ein im Diabasmandelstein fein eingesprengtes Erz verhüttet, welches aus Kupfer- und Schwefelkies nebst etwas Schwefelnickeleisen besteht, im Ganzen aber ziemlich arm ist (eine Probe enthielt 3,4 pCt. Kupfer und 1,7 pCt. Nickel). Man verschmilzt das Gestein über einem Schachtofen mit Zusatz von Schlacken bei Koaks, und erhält Rohstein von röthlichgrauer Farbe, zuweilen im Vorheerd Eisensauen (welche 88,6 Eisen, 4,8 Nickel, 1,4 Kupfer, 4,0 Schwefel, 2,1 Kiesel enthalten) und eine dunkle glasige Schlacke. Der Rohstein wird zerschlagen, in Stadeln 4—5mal geröstet, und dann mit Rohschlacken verschmolzen. So erhält man einen oft oktaedrisch krystallisirten Concentrationsstein, von dem eine Probe nach Ebermayer enthielt:

Schwefel	11,08			
Kupfer	26,58	= 6,70	Schwefel für Cu^2S	
Nickel	35,50	19,60	„	„ RS
Eisen	26,07	14,89	„	„ RS
Kobalt	0,62	0,33	„	„ RS
	99,85	41,52		

Dieser Stein war offenbar ein Gemenge von Metallen und Schwefelmetallen, und es wäre deshalb eine Analyse des krystallisirten sehr wünschenswerth. Der Concentrationsstein wird in einer Art Gaarheerd oxydirend geschmolzen, wobei das Eisen verschlackt und eine fast eisenfreie 60 pCt. Nickel und etwas Schwefel enthaltende Kupferlegirung gewonnen wird, welche man in Kassel nach einem geheim gehaltenen Verfahren vom Schwefel befreit und für die Darstellung von Neusilber benutzt*).

Nach anderen Angaben enthält der im Heerd verblasene Stein noch 20 pCt. Schwefel (35 Nickel, 43 Kupfer, 2 Eisen) und wird auf nassem Wege weiter verarbeitet**). (S. weiterhin.)

Auf der Isabellenhütte bei Dillenburg werden die Erze in überwölbten Röststadeln geröstet, zerschlagen im Krummofen

---

*) Ebermayer: B.- u. H. Ztg. 1856. Nr. 36.

**) Ebendas. 1860. S. 277.

mit Koaks zu Rohstein verschmolzen, wobei die Gebirgsart allein die Bildung der Schlacke vermittelt und ein Stein gewonnen wird, der im Durchschnitt 33 pCt. Schwefel, 35 Eisen, 19 Kupfer und 13 Nickel enthält. Dieser wird 3—4 mal stark geröstet und dann in denselben Oefen mit Schlackenzusätzen zu Concentrationsstein verschmolzen, welcher im Mittel aus 25 pCt. Schwefel, 39 Kupfer, 24 Nickel und 12 Eisen besteht, und im Heerde verblasen wird, wodurch der raffinirte Stein mit etwa 20 pCt. Schwefel, 43 Kupfer, 35 Nickel und 2 Eisen gewonnen wird. Aus ihm wird dann theils eine Legirung von Kupfer und Nickel, theils metallisches Nickel auf nassem Wege dargestellt*). (S. weiterhin.)

Eine beim Verschmelzen der Erze mit Quarz und Kalkzuschlag auf der Aurorahütte neben dem Stein gefallene schwarze krystallinische Schlacke hat ein spec. Gew. von $3,_{465}$ und zerfällt nach Winter durch Chlorwasserstoffsäure in einen zersetzbaren Theil (A) und einen unzersetzbaren (B).

A = $40,_{7}$ pCt.
B = $59,_{3}$ „

	A.	B.
Kieselsäure	$33,_{85}$	$45,_{72}$
Thonerde	$6,_{25}$	$4,_{43}$
Eisenoxydul	$42,_{85}$	$17,_{08}$
Kalk	$10,_{38}$	$21,_{36}$
Magnesia	$2,_{88}$	$8,_{38}$
Kali	$1,_{36}$	$1,_{13}$
Natron	$2,_{40}$	$1,_{02}$
Kupferoxyd	$0,_{43}$	$0,_{15}$
Oxyde von Ni, Co, Mn	$0,_{43}$	$0,_{47}$
	$100,_{83}$	$99,_{74}$

Hiernach besteht A aus Singulosilikaten von Thonerde und $\dot{R}$, während B, wenn man die Thonerde zur Säure rechnet, als Bisilikat erscheint**).

Zu Klefva in Småland (Schweden) wurde früher der dort vorkommende nickelhaltige Magnetkies (der nach Berzelius $58,_{73}$ pCt. Eisen und $3,_{17}$ pCt. Nickel enthält) geröstet und im Schachtofen auf eine Legirung von Eisen, Nickel und Kupfer verschmolzen, welche man mit Zuschlag von Quarz im Gaarheerde in eine 70—80 pCt. Nickel, 18—22 Kupfer und $1,_{5}$—$2,_{5}$ Eisen enthaltende Legirung verwandelte. Dieser Prozess ist später

*) Heusler: Mitth. d. Gew.-V. d. Herz. Nassau. 1859. (Polytechn. Centralbl. 1860. Nr. 6.)

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 87. S. 221.

von Bredberg*) dadurch wesentlich verbessert worden, dass man nach Analogie der Kupferprozesse die Roharbeit und die Concentration des Rohsteins eingeführt hat. Nach dem Genannten**) enthält der Rohstein durchschnittlich 23—24 pCt. Schwefel, 40—45 Nickel, 20—25 Eisen, 10—11 Kupfer.

Bredberg hat mir eine Probe mitgetheilt, welche zum grösseren Theil aus dem eigentlichen Stein, einer feinkörnigen, röthlichgrauen Masse, besteht, in welche zahlreiche sehr dünne röthliche und geschmeidige metallische Blättchen eingewachsen sind. Nach der in meinem Laborat. vorgenommenen Analyse enthält

	der Stein
Schwefel	30,61
Eisen	48,34
Nickel	11,77
Kupfer	7,95
Antimon (As)	0,77
	99,44

	das Metall
Nickel	49,13
Eisen	47,69
Kupfer	3,00
	99,82

Beide Theile wurden mechanisch getrennt, wobei ein Theil der Legirung in dem Stein zurückblieb. Jene ist im Ganzen eine Mischung aus gleichen Atomen Nickel und Eisen, Ni + Fe, und enthält 1 At. Kupfer gegen 18 At. Nickel (oder Eisen).

Berechnet man in dem Stein, vom Schwefel ausgehend, die Menge der Sulfurete, indem man den Metallüberschuss in Form jener Legirung in Abzug bringt, so findet man, dass 10,37 pCt. derselben beigemengt waren, und der Stein selbst aus:

Schwefel	34,37		
Eisen	48,56	= 27,75	Schwefel
Nickel	7,28	4,00	„
Kupfer	8,93	2,25	„
Antimon (As)	0,86	0,34	„
	100.	34,34	

besteht. Er ist mithin annähernd

$$\acute{C}u + 2\acute{N}i + 14\acute{F}e.$$

Nach Bredberg's Mittheilung verschwindet die beigemengte Legirung bei weiterer Concentration des Steins.

Darstellung des metallischen Nickels.

Um aus einer nickelreichen Speise oder einem nickelreichen Stein das Nickel in metallischer Form zu gewinnen, d. h. wenn

---

*) J. f. pr. Chem. Bd. 53. S. 242. Bd. 54. S. 79 (Schluss fehlt).

**) Privatmittheilung.

auch nicht chemisch rein, doch nur in Legirung mit Kupfer, verfährt man auf trocknem oder nassem Wege, indem man dabei Schwefel, Arsenik, Eisen (Kobalt, Blei, Wismuth) zu entfernen sucht.

Die bisher benutzten Methoden der Nickeldarstellung auf trocknem Wege gaben jedoch kein genügendes Resultat. So lässt sich z. B. durch wiederholtes Rösten von Nickelspeise mit Kohlenpulver zwar Nickeloxyd erhalten, welches durch Kohle zu Metall reducirt werden kann, aber das Nickeloxyd ist von basisch arseniksaurem Nickeloxyd begleitet, das reducirte Metall mithin arsenikhaltig, und auch Eisen u. s. w. wird auf diesem Wege nicht entfernt.

Eine Nickelspeise, welche kein Kobalt, Eisen, Blei oder Wismuth enthält, also nur aus Arsenik, Nickel und Kupfer besteht, wird nach H. Rose*) mit Schwefel wiederholt erhitzt, welcher das Arsenik austreibt, worauf man die entstandenen Schwefelmetalle todtröstet und die Oxyde von Nickel und Kobalt durch Kohle reducirt**).

Ein nickelreicher, nur Kupfer enthaltender Stein erfordert natürlich nur die Operationen des Röstens und Reducirens.

Besser gelingt die Scheidung auf nassem Wege, wobei man im Allgemeinen die Methode befolgt, welche O. Erdmann schon vor längerer Zeit vorgeschlagen hat***). Man röstet die Speise wiederholt mit Zusatz von Kohlenpulver, löst die Oxyde (und Arseniate) in Chlorwasserstoffsäure auf, scheidet das Wismuth durch Wasser ab, fügt zu der erhitzten Flüssigkeit, falls sie nicht genug Eisen enthält, etwas Eisenchlorid, und setzt während des Kochens allmälig und so lange Kalkmilch hinzu, bis alles Eisenoxyd und arseniksaure Eisenoxyd gefällt ist, und eine Probe des Filtrats eisenfrei ist. Dieses Filtrat, mit einem Ueberschuss von Kalkmilch gefällt, liefert Nickel- (Kobalt-) und Kupferoxyd, welche durch Kohle reducirt werden.

Ist die Speise reich an Kobalt, so sucht man dasselbe abzuscheiden, indem man es vermittelst Chlor in Sesquioxyd verwandelt, und dies durch Kalk oder kohlensauren Kalk (Baryt) niederschlägt. So werden in Birmingham Nickelerze und Nickel-

*) Pogg. Ann. Bd. 116. S. 462.

**) Kobaltglanz wird durch Erhitzen mit Schwefel wenig verändert. Arseniksaures Kobaltoxyd wird durch wiederholte Behandlung mit Schwefel nie ganz arsenikfrei.

***) Ueber Nickel und Weisskupfer. Leipzig 1827.

speisen verarbeitet, von denen letztere zum Theil aus ungarischen Erzen stammen (und nach S. 472 reich an Kobalt sind). Die Erze schmilzt man mit Kalk und Flusspath im Flammofen, um Stein oder Speise zu erhalten. Diese werden gleich der käuflichen Nikkelspeise feingepulvert 12 Stunden geröstet und dann in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Zur verdünnten Auflösung setzt man so viel eines Gemisches von Chlorkalk und Kalkmilch hinzu, dass Eisen und Arsenik dadurch abgeschieden werden, entfernt durch Schwefelwasserstoff Kupfer, Wismuth und einen Rückhalt an Arsenik, oxydirt das Kobalt in der Flüssigkeit durch Chlorkalk und schlägt es durch Kochen nieder*), worauf man das Nickeloxyd durch Kalkmilch ausfällt**).

In Dillenburg wird neuerlich der durch Verblasen im Heerde gewonnene raffinirte Stein***) im Flammofen vollständig abgeröstet, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, und die Auflösung mit Kalkmilch gefällt. Das Gemenge von Nickel- und Kupferoxyd wird in einem Heerde mit Kohle reducirt, wobei eine Legirung beider Metalle entsteht, die fast eisenfrei ist, und in den Handel kommt†). Der Theil des gerösteten Steins, welcher sich in Chlorwasserstoffsäure nicht auflöst, enthält noch viel Nickel, aber wenig Kupfer. Er wird in Schwefelsäure aufgelöst; die Auflösung versetzt man mit Kalk und kohlensaurem Kalk und erwärmt sie bis 55°, wodurch das Eisenoxyd ausgefällt wird. Aus der neutralen Flüssigkeit schlägt sich dann bei 70° das Kupfer (in Form basischer Salze) nieder, worauf man das Nickeloxyd durch Kalk fällt, nach dem Glühen durch Waschen mit saurem Wasser vom Gips befreit, in Würfel formt, und diese in der Weissglühhitze durch Kohle reducirt††).

Auch zu Klefva in Schweden befolgt man jetzt die Scheidungsmethoden auf nassem Wege†††).

---

*) Es ist sehr rein und wird in den Handel gebracht.

**) J. f. pr. Chem. Bd. 46. S. 244.

***) S. 475.

†) Zwei Analysen derselben lieferten:

	a.	b.
Kupfer	66,67	68,25
Nickel	32,27	29,83
Eisen	0,70	1,41
Schwefel	0,32	0,31
	99,96	99,80

††) B.- u. H. Ztg. 1856. Nr. 36. Polyt. Centr. 1860. Nr. 6.

†††) Stapf: Ebendas. 1859. Nr. 33—39.

Im Handel findet man das metallische Nickel in Form von Würfeln (Würfelnickel), welche man dadurch erhält, dass man das Oxyd, für sich oder mit etwas Mehl gemengt, in diese Form bringt, und nach dem Trocknen in Tiegeln in Kohlenpulver glüht. Richter hat zuerst gefunden, dass Nickeloxyd schon an und für sich im Porzellanofenfeuer (durch die Ofengase) vollständig reducirt wird. Die Stücke sind grau (oder absichtlich polirt), innen porös und von sehr verschiedener Reinheit, wie folgende Analysen darthun:

1. Aus der Fabrik von Henniger in Berlin. Soutzos (in mein. Laborat.).
2. Ebensolches. Rolke. (desgl.)
3. Aus Joachimsthal in Böhmen.
4. Aus der Fabrik von Gersdorff zu Schladming in Steiermark. (1859.) Wiselsky.
5. Desgl. (1858.) Derselbe.
6. Aus der Fabrik von Henkel in Kassel. Schnabel.
7. Aus der Fabrik von Heusler in Dillenburg. Heusler.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	
Nickel	75,00	83,15	86,40	86,67	88,03	88,09	97,29	(96,17—98,[illegible])
Kobalt	—	—	12,00	7,40	6,15	—	1,25	
Kupfer	1,31	2,95	Spur	1,91	1,76	7,85	0,32	(0,24—2,17)
Eisen	6,58	2,90	0,22	1,92	1,26	2,65	0,89	(0,45—0,98)
Arsenik	3,42	4,93	—	0,70	0,54	—	—	
Schwefel	—	—	0,10	—	—	—	—	
Rückst.	12,50	6,77	1,40	1,03	0,19	—	—	
	98,81	100.	100,12	99,63	97,93	98,59	99,75	

Der Rückstand beim Auflösen des käuflichen Nickels in Salpetersäure besteht oft grossentheils aus gallertartiger Kieselsäure, vielleicht eine Folge von einem Gehalt an Kieselnickel in dem Metall.

In der Schweiz, in Belgien und Nordamerika hat man die Scheidemünzen in neuerer Zeit aus Kupfer und Nickel, mit oder ohne Zusatz von Zink oder Silber, dargestellt. Ueberhaupt aber ist die Produktion des Nickels in neuerer Zeit sehr gestiegen; schon 1856 betrug sie im Zollverein 3590 Ctr. im Werthe von 369231 Rthlr., ist aber seitdem viel grösser geworden, wie denn z. B. die Fabrik von Dr. Fleitmann in Iserlohn allein jährlich für 100—120000 Rthlr. producirt.

Berlin, Druck von Gebr. Unger (C. Unger), Königl Hofbuchdrucker.



